



Duarte Tavares Xavier de Pinho e Silva

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de formulação de
esmalte sintético com propriedades
anticorrosivas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Catarina Ralheta, Resiquímica - Resinas
Químicas, S.A.

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Madalena Dionísio, FCT-UNL

Arguente: Engenheira Maria da Conceição Mouro, Resiquímica - Resinas
Químicas, S.A.

Vogal: Doutora Catarina Ralheta, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Duarte Tavares Xavier de Pinho e Silva

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de formulação de esmalte sintético
com propriedades anticorrosivas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Catarina Ralheta, Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Madalena Dionísio, FCT-UNL

Arguente: Engenheira Maria da Conceição Mouro, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Vogal: Doutora Catarina Ralheta, Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

setembro de 2017

Desenvolvimento de formulação de esmalte sintético com propriedades anticorrosivas

Copyright © 2017 por Duarte Tavares Xavier de Pinho e Silva

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

O autor concede à Faculdade de Ciências e Tecnologia e à Universidade Nova de Lisboa, nos termos dos regulamentos aplicáveis, o direito de divulgar e distribuir cópias desta dissertação. Concretamente:

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”

“Success is not final, failure is not fatal: it is the courage to continue that counts.”

Winston Churchill

Agradecimentos

A realização da minha dissertação de mestrado não teria sido possível sem a participação e ajuda de inúmeras pessoas e, como tal, não podia deixar de lhes expressar o meu mais sincero agradecimento.

Antes de mais quero agradecer a todos, de uma forma geral, pela participação, direta ou indirecta, na minha formação académica e, acima de tudo, pela participação na minha formação pessoal.

Ao Dr. Marcos Lagoa, Administrador da Resiquímica, e à Eng.^a Susana Carvalho, Diretora Técnica da Resiquímica, pela oportunidade dada para a realização do estágio.

À Dra. Catarina Ralheta, minha orientadora, por toda a disponibilidade demonstrada, por todos os conselhos e ensinamentos partilhados, pela grande paciência que teve por mim e, acima de tudo, por todo o empenho demonstrado na orientação do meu trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Mário Eusébio, pelos conselhos e sugestões sugeridas durante a redacção da minha dissertação.

Em especial, aos meus colegas do Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação Artur Correia, Marta Santos, Abílio Pereira e Bernardo Luca por todos os ensinamentos, conselhos, pela disponibilidade demonstrada, pela sincera amizade e por todos os momentos de boa disposição partilhados.

Aos meus colegas do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento Rui Maia, Jaime Silva, Ricardo Rosa e Maria Godinho e do Laboratório de Controlo de Qualidade Rui Noel, Isabel Miranda, Susana Veloso e Anca Puiu pela forma como me receberam, pela boa disposição e simpatia constantes.

À Eng.^a Conceição Mouro, à Eng.^a Maria España, à Eng.^a Ana Mourão e ao Dr. Jorge Moniz pela ajuda e simpatia demonstradas ao longo do estágio.

À Dona Madalena e à Dona Célia por terem sido sempre tão prestáveis, por toda a sua simpatia, carinho e boa disposição constante.

Aos meus amigos, em especial ao António Baptista, David Liebermann e Tiago Alves, pela ajuda, amizade, paciência e momentos de descontração não só ao longo da realização da tese, mas também ao longo de todo o curso.

À minha namorada, Marta Santos, por todo o seu apoio, ajuda, paciência, amizade, amor e, acima de tudo, pela motivação nos momentos mais difíceis.

À minha mãe, pai e irmãs por todo o apoio, dedicação, preocupação e incentivo ao longo de toda a minha vida.

A todos, o meu mais sincero agradecimento!

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma formulação de esmalte sintético anticorrosivo, com base em resinas alquídicas. Para tal, foi analisado um produto de mercado já existente, e usado como referência para as formulações a testar.

De maneira a garantir que as formulações respeitassem a legislação e a regulamentação ambiental, o sistema de secantes utilizado foi otimizado. Foram ainda estudados conjuntos de combinações de diferentes componentes de uma tinta, tais como ligantes, pigmentos e inibidores de corrosão, para obter esmaltes com propriedades gerais, como por exemplo o brilho, a secagem e a dureza, e propriedades anticorrosivas, com desempenho ao nível da referência. Após cada conjunto de combinações foram efetuados testes de rotina para avaliar quais as melhores formulações, de acordo com as propriedades finais dos produtos.

Para comparar as formulações com melhor desempenho com o produto de mercado, foram efetuados testes mais exaustivos de forma a compreender o efeito de cada uma das combinações dos componentes. As características selecionadas para comparações de desempenho foram: resistência ao choque, resistência ao embutimento, resistência química, envelhecimento no escuro (amarelecimento), resistência ao nevoeiro salino e o envelhecimento artificial acelerado.

De uma maneira geral, o esmalte formulado com a combinação dos dois ligantes, sem pigmento anticorrosivo e com o sistema otimizado de secagem apresentou melhores resultados ao nível do brilho, razão de contraste e propriedades mecânicas, quando comparados com o produto de mercado. De referir que os resultados dos tempos de secagem do esmalte formulado foram satisfatórios, contudo, o produto de mercado apresentou os melhores resultados. A introdução do pigmento anticorrosivo fosfosilicato de estrôncio e cálcio originou um revestimento com resistência à corrosão superior, assim como o pigmento anticorrosivo ortofosfato de zinco, comparativamente com a referência.

Palavras-chave: esmalte sintético, ligante, secagem, pigmento anticorrosivo, aditivo anticorrosivo.

Abstract

The present work aims to develop a formulation of synthetic anticorrosive enamel. To this end, an existing market product was analysed and it served as reference for the developed formulations.

To ensure that all formulations complied with environmental legislations and recommendations, the driers system was optimized. Different combinations of raw materials, such as, binders, anticorrosive pigments and corrosion inhibitors were tested, to obtain enamels with general characteristics, such as, gloss, drying time and hardness, and anticorrosive properties, with the same performance as the reference. After each set of combinations, routine tests were carried out to evaluate which were the best formulations as the starting point of the next set of combinations.

To the formulations with the best overall performance, more comprehensive tests were carried out, to better understand the effect of each combination. The selected characteristics for the performance comparison were: shock resistance, chemical resistance, ageing in the dark (yellowing), salt spray resistance and QUV ageing.

In general, the formulation with the combination of the two binders and without anticorrosive pigment, and the optimized drying system, showed better results in terms of gloss, contrast ratio and mechanical properties, when compared with the market product. The drying times of all enamels were satisfactory; however the reference had better results. With the introduction of strontium and calcium phosphosilicate anticorrosive pigment, corrosion resistance improved significantly, as well as the zinc orthophosphate anticorrosive pigment, when compared with the reference.

Keywords: syntehtic enamel, binder, drying time, anticorrosive pigment, corrosion inhibitor.

Índice Geral

Agradecimentos.....	i
Resumo	iii
Abstract	v
1. Enquadramento e Objetivos	1
2. Introdução.....	3
2.1. Resiquímica.....	3
2.1.1. História.....	3
2.1.2. Indústria	4
2.1.3. Laboratórios.....	4
2.1.4. Qualidade, Ambiente e Segurança	4
2.2. Polímeros	5
2.2.1. Noções básicas	5
2.2.2. Classificação dos polímeros.....	7
2.2.3. Reações de Polimerização.....	9
2.2.4. Resinas Alquílicas	11
2.3. Tintas e revestimentos	19
2.3.1. Noções básicas	19
2.3.2. Componentes	19
2.3.3. Classificação de Tintas.....	25
2.3.4. Formulações	26
2.4. Corrosão.....	29
2.4.1. Princípios e teoria.....	29
2.4.2. Métodos de proteção	34
3. Condições experimentais	39
3.1. Produção de um esmalte sintético	39
3.2. Propriedades do produto tal qual	40
3.2.1. Resíduo Sólido	40
3.2.2. Viscosidade de <i>Stormer</i>	41
3.2.3. Densidade	41
3.2.4. Teor em orgânicos e carbonatos.....	42

3.1.5	Estabilidade à armazenagem	43
3.3.	Propriedades do produto aplicado	43
3.2.1	Lacagem	44
3.2.2	Parâmetros L*a*b*	44
3.2.3	Brilho especular	46
3.2.4	Razão de contraste e espessura de filme seco	46
3.2.5	Dureza pendular König	47
3.2.6	Tempo de secagem	48
3.2.7	Aderência em seco	49
3.2.8	Resistência ao choque	50
3.2.9	Resistência ao embutimento	51
3.2.10	Resistência química	51
3.2.11	Resistência ao nevoeiro salino	52
3.2.12	Envelhecimento no escuro à temperatura ambiente e na estufa	52
3.2.13	Envelhecimento artificial acelerado em QUV	53
4.	Apresentação e discussão dos resultados experimentais	55
4.1.	Caracterização de um esmalte sintético anticorrosivo do mercado	55
4.2.	Produção e caracterização de esmaltes sintéticos anticorrosivos de acordo com as formulações desenvolvidas	64
4.2.1.	Produção e caracterização de um esmalte sintético	65
4.2.2.	Otimização da secagem	68
4.2.3.	Estudo da influência do ligante	74
4.2.4.	Estudo do efeito de pigmentos anticorrosivos	81
4.2.5.	Estudo do efeito de aditivos anticorrosivos	88
4.3.	Comparação das FO's com melhor desempenho com o produto de mercado	99
5.	Conclusões	109
6.	Referências bibliográficas	111

Índice de Figuras

Figura 2.1- Estrutura de um polímero linear (A), de um polímero pouco ramificado (B) e de um polímero muito ramificado (C).	5
Figura 2.2 – Diferentes tipos de copolímeros. Copolímero alternado (A), copolímeros aleatório (B), copolímero em bloco (C) e copolímeros de inserção (D).	6
Figura 2.3 - Classificação dos polímeros.	7
Figura 2.4 - Representação da estrutura macromolecular de um elastômero.	8
Figura 2.5 - Representação da estrutura macromolecular de um termoplástico (A) e de um termoendurecível (B)	8
Figura 2.6 - Esquema da primeira fase da iniciação.	9
Figura 2.7 - Esquema da segunda fase da iniciação.	9
Figura 2.8 - Esquema da reação de propagação.	9
Figura 2.9 - Esquema da reação de terminação por combinação de 2 macrorradicais.	10
Figura 2.10 - Esquema da reação de terminação por dismutação.	10
Figura 2.11 - Esquema da reação de polimerização por condensação com dois monómeros (A) e com apenas um (B).	10
Figura 2.12 - Consumo de resinas alquídicas por região em 2016.	11
Figura 2.13 – Esquema exemplificativo do processo de produção de uma resina alquídica.	17
Figura 2.14 – Processo de filmificação: evaporação do solvente (A) e cura oxidativa (B).	24
Figura 2.15 - Esquema de um filme com 80% de PVC.	27
Figura 2.16 - Esquema de um filme com 45% de PVC.	27
Figura 2.17 - Esquema de um filme com 20% de PVC.	28
Figura 2.18 – Esquema de um filme com PVC crítica.	28
Figura 2.19 – Corrosão do ferro e aço.	31
Figura 2.20 – Modelo de degradação de um revestimento sem defeitos, e quando exposto a uma solução de NaCl.	33
Figura 2.21 – Modelo de degradação de um revestimento com defeitos, e quando exposto a uma solução de NaCl.	33
Figura 2.22 – Esquema da difusão de compostos agressivos para o substrato num revestimento com partículas isométricas e lamelares, respetivamente.	344
Figura 3.1 – Moinho de bolas.	39
Figura 3.2 - Viscosímetro <i>Stormer</i>	41
Figura 3.3 - Picnómetro de 100 mL.	41
Figura 3.4 - Aplicador em espiral usado na lacagem.	44
Figura 3.5 – Espectrofotómetro UV-Vis.	45
Figura 3.6 – Sistema CIELab.	45
Figura 3.7 – Aparelho de medição de brilho.	46
Figura 3.8 - Carta de contraste.	46
Figura 3.9 – Aparelho de medição de espessura.	47

Figura 3.10 – Aparelho de medição da dureza.	48
Figura 3.11 – Equipamento para determinação da aderência.	49
Figura 3.12 – Aparelho para determinação de resistência ao choque.	50
Figura 3.13 – Aparelho para determinação de resistência ao embutimento	51
Figura 3.14 – Aparelho para a determinação do nevoeiro salino.	52
Figura 3.15 – Câmara de envelhecimento artificial QUV.	53
Figura 4.1 - Tempo de secagem no secatómetro obtidas nas FO's desenvolvidas.	70
Figura 4.2 - Tempo de secagem ao tato obtidas nas FO's desenvolvidas	72
Figura 4.3 - Brilho especular das diferentes formulações orientativas.	77
Figura 4.4 - Tempos de secagem ao tato das diferentes formulações orientativas.	78
Figura 4.5 - Durezas das diferentes formulações orientativas.....	79
Figura 4.6 - Razão de contraste das diferentes formulações orientativas.....	84
Figura 4.7 - Tempos de secagem ao tato das diferentes formulações orientativas.	85
Figura 4.8 - Durezas das diferentes formulações orientativas.....	86
Figura 4.9 - Razão de contraste das diferentes formulações orientativas.....	96
Figura 4.10 - Tempos de secagem ao tato das diferentes formulações orientativas.	97
Figura 4.11 - Durezas das diferentes formulações orientativas.....	98
Figura 4.12 - Resistência ao choque das formulações selecionadas.....	100
Figura 4.13 - Resistência ao choque das formulações selecionadas.....	101
Figura 4.14 - Resistências químicas das formulações selecionadas.	101
Figura 4.15 - Envelhecimento no escuro (amarelecimento) das formulações selecionadas. ..	102
Figura 4.16 - Corrosão na resistência ao nevoeiro salino na zona sujeita a cortess no dia 1, 7 e 14 das formulações selecionadas.	104
Figura 4.17 – Placa aplicada com o produto de mercado aplicado depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.....	105
Figura 4.18 – Placas aplicadas com os esmaltes referentes à FO20 e FO13, respetivamente, depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.	105
Figura 4.19 – Placa aplicada com o esmalte referente à FO21, depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.....	106
Figura 4.20 - Placas aplicadas com os esmaltes referentes à FO23 e FO30, respetivamente, depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.	106

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Características dos polióis mais usados na produção de resinas alquídicas.....	12
Tabela 2.2 Características dos ácidos mais usados na produção de resinas alquídicas.....	13
Tabela 2.3 – Classificação de resinas alquídicas de acordo com o conteúdo em óleo.	14
Tabela 2.4 – Índice de refração de diferentes pigmentos brancos.	21
Tabela 2.5 – Cargas mais comuns e as suas propriedades.	22
Tabela 2.6 – Principais tipos de tintas.	25
Tabela 2.7 – Custos da corrosão nos EUA em mil milhões de dólares.	30
Tabela 2.8 - Série galvânica de alguns metais.	30
Tabela 2.9 – Pigmentos anticorrosivos, baseados em ortofosfato.	37
Tabela 4.1 – Propriedades do produto tal qual (produto de mercado).	55
Tabela 4.2 Propriedades gerais do produto aplicado (produto de mercado).	57
Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do produto aplicado (produto de mercado).	60
Tabela 4.4 - Resistência química do produto aplicado.	61
Tabela 4.5 - Resistência ao nevoeiro salino do produto aplicado.	62
Tabela 4.6 Propriedades após envelhecimento do produto aplicado.	63
Tabela 4.7 Envelhecimento artificial acelerado (672h) do produto aplicado.	64
Tabela 4.8 - Formulação base de esmalte sintético.	65
Tabela 4.9 - Propriedades do produto tal qual.	65
Tabela 4.10 - Propriedades gerais do produto aplicado.	67
Tabela 4.11 - Formulações com diferentes tipos e quantidades de secantes.	69
Tabela 4.12 - Formulações com diferentes tipos de ligante e sistema de secantes.	74
Tabela 4.13 - Propriedades do produto tal qual.	75
Tabela 4.14 - Propriedades gerais do produto aplicado.	76
Tabela 4.15 - Propriedades após envelhecimento do produto aplicado.	80
Tabela 4.16 - Formulações com diferentes tipos de pigmentos anticorrosivos.	82
Tabela 4.17 - Propriedades do produto tal qual.	82
Tabela 4.18 - Propriedades gerais do produto aplicado.	83
Tabela 4.19 - Propriedades após envelhecimento do produto aplicado.	87
Tabela 4.20 - Formulações com o Pigmento anticorrosivo A e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.	89
Tabela 4.21 - Propriedades do produto tal qual.	89
Tabela 4.22 - Propriedades gerais do produto aplicado.	90
Tabela 4.23 - Formulações com o Pigmento anticorrosivo B e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.	91
Tabela 4.24 - Propriedades do produto tal qual.	92
Tabela 4.25 - Propriedades gerais do produto aplicado.	93
Tabela 4.26 - Formulações com o Pigmento anticorrosivo C e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.	94

Tabela 4.27 - Propriedades do produto tal qual.....	94
Tabela 4.28 - Propriedades gerais do produto aplicado.	95
Tabela 4.29 – Formulações selecionadas para comparação com o produto de mercado	99
Tabela 4.30 - Resistência ao nevoeiro salino na zona sujeita a cortes das formulações selecionadas.....	103
Tabela 4.31 - Resistência ao nevoeiro salino na zona não sujeita a cortes das formulações selecionadas.....	104
Tabela 4.32 - Envelhecimento artificial acelerado (672h).	107

Índice de Equações

Equação 2.1 – Reação de formação dos peróxidos.	23
Equação 2.2 – Reação de decomposição dos peróxidos em radicais livres	24
Equação 2.3 – Cálculo do PVC.....	26
Equação 2.4 – Cálculo do CPVC	27
Equação 2.5 – Extração do ferro.....	31
Equação 2.6 – Oxidação do ferro.....	31
Equação 2.7 – Redução do oxigénio	32
Equação 2.8 – Reação global – reação anódica + reação catódica.....	32
Equação 2.9 – Formação de óxido de ferro hidratado.....	32
Equação 2.10 – Oxidação do ferro (Fe).....	36
Equação 2.11 – Oxidação do ferro (Fe^{2+})	36
Equação 2.12 – Reação de redução.....	36
Equação 2.13 – Precipitação de hidróxido de ferro	36
Equação 2.14 – Precipitação de fosfato de ferro e hidróxido de zinco	36
Equação 3.1 – Cálculo do resíduo sólido.....	40
Equação 3.2 – Cálculo da densidade	42
Equação 3.3 – Cálculo do teor em orgânicos	42
Equação 3.4 – Calcinação do carbonato de cálcio	42
Equação 3.5 – Cálculo do teor em carbonatos	43
Equação 4.1 – Cálculo dos COV's	66

Lista de Símbolos, Unidades e Abreviaturas

BCL – *Battelle Columbus Laboratory*
CIE – *Comission Internationale d'Éclairage*
COV – Compostos Orgânicos Voláteis
CPVC – Concentração do Pigmento em Volume Crítica
EUA – Estados Unidos da América
FO – Formulação Orientativa
IHS – *Information Handling Services*
ISO – Organização Internacional de Normalização
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
KU – Unidade de *Krebs*
MDI – Diisocianato de Difenilmetano
NACE – *National Association Corrosion Engineers*
NBS – *National Bureau of Standards*
NP – Norma Portuguesa
PVC – Concentração de Pigmento em Volume
QUV – *Q-panel Laboratory Ultraviolet*
REACH – *Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals*
RS – Resíduo Sólido
TC – Teor em Carbonatos
TDI – Diisocianato de Tolueno
Tg – Temperatura de transição vítrea
TO – Teor em Orgânicos
u.a. – Unidades Arbitrárias
u.b. – Unidades de Brilho
UV – Ultravioleta
VeoVa – Versatato de Vinilo
Vina – Acetato de Vinilo
 Δb – Amarelecimento
 ΔE – Variação de cor

1. Enquadramento e Objetivos

A corrosão representa um problema nos dias de hoje pelo relevante impacto a nível ambiental, económico e de segurança na sociedade. Com o objetivo de estudar formas de ultrapassar este problema, inúmeras publicações científicas têm sido publicadas nos últimos anos.

Uma forma eficiente para a proteção de substratos, tais como materiais metálicos, cerâmicos ou até poliméricos, é através da aplicação de revestimentos apropriados, onde se destacam as tintas que têm como componente principal o ligante, isto é, um polímero que pode ter uma resina de origem alquídica ou base aquosa. O campo de aplicação vai ditar a escolha da resina e, assim, atingir os requisitos, quer em termos de proteção quer para fins decorativos. As resinas mais utilizadas em tintas e revestimentos anticorrosivos são as epóxi e as alquídicas, onde se inserem as resinas alquídicas modificadas, como as alquídicas uretanadas e as alquídicas fenólicas [Kutz, 2012]. De acordo com um estudo feito pelo *Information Handling Services (IHS) Market* em 2014 as resinas epóxi representam 40% a 60% do mercado global de revestimentos anticorrosivos e as resinas alquídicas representam 10% a 15%. A China é o país com maior consumo de revestimentos anticorrosivos com, aproximadamente, 30% do mercado mundial.

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver uma formulação de um esmalte sintético anticorrosivo com base em resinas alquídicas. Normalmente, nas tintas e revestimentos para metais existem 3 tipos de camadas de proteção que são o primário, a camada intermédia e o acabamento. No presente trabalho, as formulações testadas são testadas apenas com o acabamento para, assim, desenvolver um esmalte direto ao metal. Este facto não só diminui os custos como também facilita a aplicação da tinta.

O presente trabalho tem como objetivos:

1. Desenvolver formulação para esmalte sintético anticorrosivo. Para tal serão estudadas combinações com diferentes ligantes, pigmentos e inibidores da corrosão;
2. Caracterização do desempenho do esmalte nomeadamente nas características essenciais para a proteção contra a corrosão numa só camada, tais como a resistência do revestimento, a adesão ao substrato e as propriedades dos pigmentos e aditivos anticorrosivos contra agentes agressivos ao mesmo, como por exemplo a água e o oxigénio;
3. Desenvolvimento de formulação de acordo com a legislação e regulamentação relativamente ao ambiente e toxicidade dos componentes presentes na mesma, de acordo com a categoria A/i da Diretiva 2004/42/CE referente aos compostos orgânicos voláteis (COV's) e à regulamentação do *Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals* (REACH) em relação aos secantes utilizados.

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos, sendo que o segundo capítulo compreende uma breve introdução da empresa onde foi realizado este trabalho, a Resiquímica. Na introdução à empresa é feita uma breve descrição da sua história, indústria, laboratórios e qualidade, ambiente e segurança da mesma. Este capítulo também compreende as noções básicas dos polímeros, onde se inserem as resinas, bem como as das tintas e revestimentos. Por fim, é feita uma descrição da corrosão, onde fazem parte os princípios e teoria, os métodos de proteção e os componentes anticorrosivos.

No terceiro capítulo é descrita a parte experimental executada em todo o trabalho envolvido, isto é, os métodos experimentais que são feitos na análise e caracterização de um esmalte sintético.

O quarto capítulo compreende a apresentação e discussão dos resultados obtidos na caracterização de um esmalte sintético anticorrosivo do mercado, a produção e caracterização de um esmalte sintético, a otimização da secagem do mesmo, o estudo da influência do ligante e o efeito de pigmentos e aditivos anticorrosivos na formulação orientativa (FO) otimizada. Por fim, é feita uma comparação das FO's com melhor desempenho com o produto de mercado.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões que advêm deste estudo assim como as propostas de trabalhos futuros.

No último capítulo, o sexto, são apresentadas todas as referências bibliográficas usadas no presente trabalho.

2. Introdução

2.1. Resiquímica

2.1.1. História

A Resiquímica – Resinas Químicas, S.A., completa no ano corrente 60 anos de história, fundada como Resintela - Resinas Químicas, Lda., a 4 de Janeiro de 1957, através da iniciativa das empresas Socer - Sociedade Central de Resinas, SARL - Sepulchre, Lda., e Reichhold Chemie, AG.

A 21 de Abril de 1961, a sociedade adotou a denominação de Resiquímica- Resinas Químicas, Lda.. A Socer, Sociedade Central de Resinas, participava no seu capital a 25% e foi o grande impulsionador da empresa com o objetivo de promover maior valor acrescentado ao produto de base da sua atividade de extração da resina do pinheiro: a colofónia. Para isso, aliou-se a parceiros internacionais com competência na área da química dos polímeros.

Em 1963 houve aumento do capital social iniciando-se uma nova etapa, com a produção de Resinas Alquídicas e algumas Resinas de Poliéster.

Em 1966 com a entrada do grupo Hoechst AG surgiram novas perspetivas de expansão, nomeadamente a produção e distribuição de Emulsões de Polímeros. Esta integração conduziu a um avanço ao nível tecnológico com investimentos de larga escala em novas unidades de produção e em modernos equipamentos de instrumentação e controlo da qualidade, tornando a Resiquímica como o maior produtor de resinas sintéticas em Portugal.

Em Fevereiro de 1995, a empresa implementou um sistema para a qualidade, tendo sido certificado pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ).

Em 1997, o capital detido pela Hoechst AG foi transferido para o grupo Clariant. No mesmo ano, a empresa foi certificada pela Associação Portuguesa de Certificação (APCER), de acordo com o referencial NP EN ISO 9001.

A 9 de Dezembro de 2002, o GRUPO SOCER adquiriu a totalidade do capital social através da venda da Clariant International, tornando-se no único detentor do capital da Resiquímica, Resinas Químicas, Lda. No ano seguinte, a Resiquímica passa a Sociedade Anónima, passando a designar-se por Resiquímica- Resinas Químicas, S.A. [Velez e Antunes, 2011].

2.1.2. Indústria

A Resiquímica produz matérias-primas para indústrias nacionais e internacionais de tinta, vernizes, adesivos e materiais compósitos entre muitos outros. A sua gama de produtos, que foi evoluindo ao longo de mais de 50 anos, concentra-se na produção de resinas alquídicas, emulsões aquosas de polímeros, poliésteres insaturados e, bem como, de resinas acrílicas termoplásticas.

O recurso às novas tecnologias de automação e controlo permitem supervisionar os processos de produção, assim como, os de armazenagem e outros, de qualquer ponto da empresa. Esta capacidade tecnológica traduz-se em rigor. Desde as temperaturas, a tempos de espera, caudais e quantidades, tudo é controlado e registado de forma automática, de modo a obter produto de qualidade e segurança na instalação. Para isso, cada fábrica possui o seu laboratório devidamente equipado, de forma a garantir a qualidade do produto final [Velez e Antunes, 2011].

2.1.3. Laboratórios

Atualmente, a Resiquímica dispõe de três modernos laboratórios, equipados com os mais avançados recursos para as suas áreas de atuação: Controlo da Qualidade, Assistência Técnica e Aplicação e Investigação e Desenvolvimento. Os três laboratórios interagem entre si e com os restantes setores da empresa, tendo como objetivo o fornecimento de um serviço ajustado aos diversos mercados e à inteira disposição do cliente. Aliando a experiência de mercado à elevada qualificação dos elementos mais jovens, esta área totaliza mais de 15% dos colaboradores da empresa, metade dos quais com qualificação superior [Site da Resiquímica].

2.1.4. Qualidade, Ambiente e Segurança

A Resiquímica tem implementado o Sistema de Gestão da Qualidade e um Sistema de Gestão Ambiental, de acordo com as normas NP EN ISO 9001 e NP EN ISO 14001, respetivamente, certificadas pela Associação Portuguesa de Certificação (APCER).

A empresa possui uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), que sofreu uma expansão no ano de 1999, com o objetivo de minimizar a produção de resíduos, a produção de efluentes líquidos e o consumo de recursos naturais. A ETAR está equipada com uma tecnologia de automação e controlo que permitem supervisionar e comandar os processos à distância.

O complexo industrial está localizado num meio urbano, onde as questões de segurança são muito sensíveis com repercussões no ambiente, em caso de acidente. As preocupações ao nível da segurança são visíveis nos investimentos realizados, nos procedimentos realizados e na formação contínua dos colaboradores. Os investimentos realizados são destinados ao sistema de controlo automático da produção, aos meios de apoio à emergência e à segurança dos equipamentos. [Site da Resiquímica; Velez e Antunes, 2011].

2.2. Polímeros

2.2.1. Noções básicas

Um polímero é uma estrutura macromolecular constituída por unidades estruturais de pequeno tamanho, os monómeros, unidos entre si por ligações covalentes [Odián, 2004].

A principal condição para uma unidade estrutural de pequeno tamanho ser considerada monómero é a presença de dois ou mais locais ativos, aos quais se podem adicionar outros monómeros através de ligações para formar uma cadeia polimérica. Os monómeros possuem locais ativos e o número destes está relacionado com a funcionalidade de cada um. Um exemplo de um monómero bifuncional é o estireno, e de um monómero polifuncional, isto é, ter funcionalidade superior a 2, é o glicerol. Os monómeros bifuncionais originam polímeros lineares, enquanto os monómeros polifuncionais originam polímeros ramificados, formando estruturas tridimensionais complexas [Ramos, 2015]. Na Figura 2.1 é possível observar as diferentes estruturas de um polímero linear, um polímero pouco ramificado e um polímero muito ramificado.

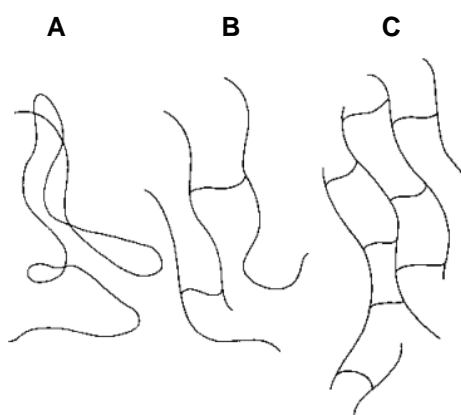


Figura 2.1- Estrutura de um polímero linear (A), de um polímero pouco ramificado (B) e de um polímero muito ramificado (C).
Adaptado de [Carraher, 2003].

A constituição de um polímero está relacionada com o tipo de monómeros que lhe deu origem. Quando os polímeros são obtidos por reação entre monómeros do mesmo tipo designam-se por homopolímeros, quando são constituídos por mais do que um tipo de monómero designam-se por copolímeros.

Existem quatro tipos fundamentais de copolímeros, os copolímeros aleatórios, os alternados, os em bloco e os de inserção [Ramos, 2015]. Os diferentes tipos de copolímeros estão representados na Figura 2.2.

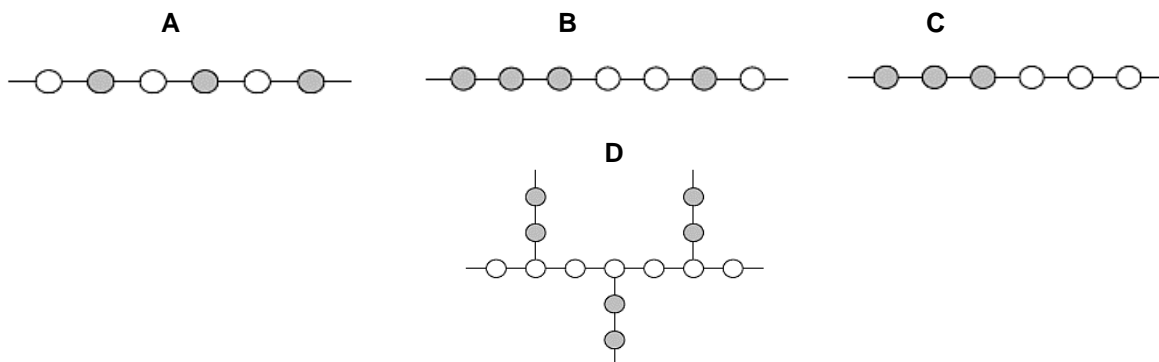


Figura 2.2 – Diferentes tipos de copolímeros. Copolímero alternado (A), copolímeros aleatório (B), copolímero em bloco (C) e copolímeros de inserção (D).
Adaptado de [Ramos, 2015].

As propriedades mais importantes de um polímero são a massa molecular, a temperatura de transição vítrea, a morfologia e o tipo de cadeia [Ramos, 2015].

No caso particular dos polímeros, a massa molecular relativa é calculada a partir do número de unidades repetitivas que os constituem. A este número de unidades repetitivas que formam um polímero, atribui-se a designação de grau de polimerização. Assim, a massa molecular relativa dependerá do seu grau de polimerização e da massa molecular relativa da unidade repetitiva [Lima, 1999].

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura abaixo da qual um polímero amorfo se torna duro e frágil (estado vítreo), e acima da qual o mesmo polímero se torna macio [Ramos, 2015].

Em relação à morfologia, os polímeros podem ser classificados como amorfos ou semicristalinos. Um polímero é considerado amorfo quando não possui qualquer ordem estrutural, e é considerado semicristalino quando possui zonas cristalinas e zonas amorfas na sua constituição [Ramos, 2015].

Como foi referido anteriormente, os polímeros podem ter uma cadeia linear, uma cadeia ramificada ou uma cadeia reticulada (*crosslinking*) de acordo com a funcionalidade dos monómeros que as originaram.

2.2.2. Classificação dos polímeros

No que concerne à sua classificação, os polímeros podem ser divididos em naturais, semi-sintéticos e sintéticos. Os sintéticos podem ainda ser divididos em elastômeros, termoplásticos e termoendurecíveis. Na Figura 2.3 é apresentado o esquema referente a esta classificação.

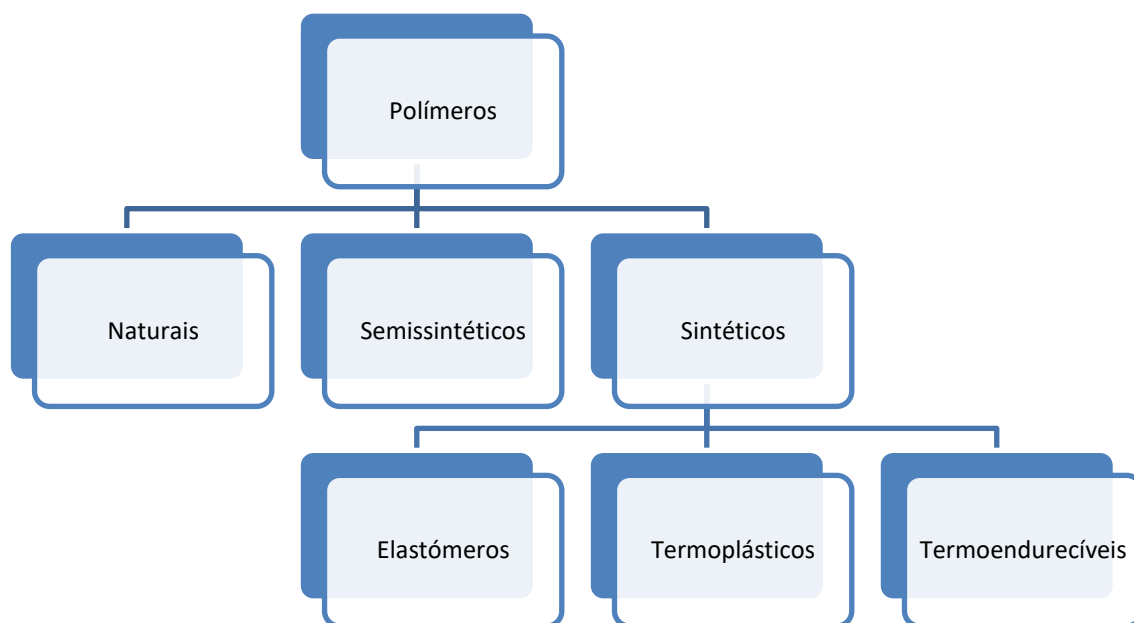


Figura 2.3 - Classificação dos polímeros.
Adaptado de [Challa, 1993].

Assim como os materiais que se obtêm diretamente da Natureza são designados por materiais naturais, os polímeros que podem ser extraídos da mesma são designados por polímeros naturais. São exemplo de polímeros naturais o látex extraído da árvore *hevea brasiliensis* (seringueira) e a celulose extraída da madeira e do algodão.

Muitos polímeros como o acetato de celulose e o nitrato de celulose são semissintéticos ou artificiais, pois são obtidos através de substâncias naturais. Os polímeros semissintéticos são obtidos por reações químicas a partir de polímeros naturais [Lima, 1999].

Os polímeros sintéticos são os mais utilizados nos dias de hoje e podem ser divididos, de acordo com as suas propriedades, em elastômeros, termoplásticos e termoendurecíveis.

Os elastômeros possuem um elevado grau de elasticidade, isto é, quando submetidos a uma tensão, mesmo que pequena, deformam-se significativamente. Esta deformação é reversível, voltando o material às suas dimensões originais quando removida a tensão. Os elastômeros possuem uma estrutura macromolecular com cadeias longas, enroladas e torcidas entre si, o que lhes confere uma grande flexibilidade. A coesão molecular é garantida por reações de reticulação, cujo número condiciona a rigidez do material [Lima, 1999].

Na Figura 2.4 é possível ver a representação da estrutura de um elastômero.

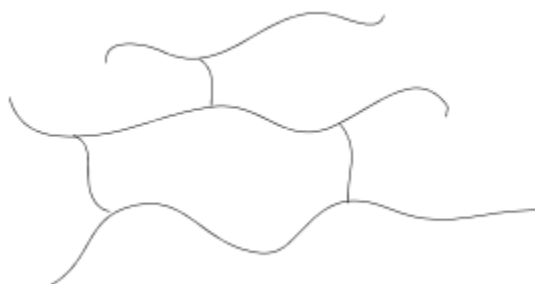


Figura 2.4 - Representação da estrutura macromolecular de um elastômero.
Adaptado de [Carraher, 2003].

Os restantes polímeros sintéticos classificam-se em termoplásticos ou termoendurecíveis, consoante a sua capacidade de serem fundidos e solidificados repetidamente com ou sem perda significativa das suas propriedades fundamentais. Os termoplásticos suportam vários ciclos térmicos, fusão e subsequente solidificação, sem perda significativa das suas propriedades. São constituídos por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fracas [Challa, 1993].

Os polímeros termoendurecíveis assumem a sua forma definitiva quando são sujeitos a um único ciclo térmico, não podendo voltar a ser submetidos a um aquecimento sem deterioração das suas propriedades. São formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes, as reticulações [Challa, 1993]. Na Figura 2.5 estão representadas as estruturas de um termoplástico (A) e de um termoendurecível (B).



Figura 2.5 - Representação da estrutura macromolecular de um termoplástico (A) e de um termoendurecível (B)
Adaptado de [Carraher, 2003].

2.2.3. Reações de Polimerização

Em termos gerais, podem considerar-se dois mecanismos fundamentais de polimerização, a polimerização com crescimento em cadeia (adição ou radicalar) e a polimerização por etapas (reações de condensação). Existem, ainda, outros mecanismos de menor relevância como a polimerização por coordenação, em que se utilizam catalisadores metálicos.

Na polimerização por adição, as espécies responsáveis pelo crescimento das cadeias moleculares são radicais, isto é, espécies moleculares com um eletrão desemparelhado. A esta espécie, responsável pela iniciação da polimerização, atribui-se a designação de centro ativo e a ele se adicionam, sucessivamente, novas moléculas de monómero, que têm de ter na sua estrutura uma insaturação ou ligação dupla, para se formar o polímero [O'dian, 2004].

Existem 3 passos fundamentais para o mecanismo de polimerização por adição que são a iniciação, a propagação e a terminação. A iniciação consiste na formação de centros ativos (radicais) a partir de moléculas estáveis presentes na mistura reacional. Numa primeira fase há a formação de um radical que, mais tarde, vai reagir e formar a cadeia de iniciação, como se pode observar nas Figuras 2.6 e 2.7, respetivamente.

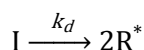


Figura 2.6 - Esquema da primeira fase da iniciação.
Adaptado de [O'dian, 2004].

Onde I é a espécie iniciadora, R^* o radical livre e k_d a constante de velocidade da dissociação.

A segunda fase da iniciação envolve a adição do radical, R^* com a primeira molécula de monómero, M, para produzir o radical iniciador da cadeia, M_1^* .

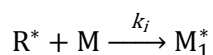


Figura 2.7 - Esquema da segunda fase da iniciação.
Adaptado de [O'dian, 2004].

Onde k_i é a constante de velocidade da iniciação.

A propagação consiste na adição de uma molécula do monómero, M, pelo radical anteriormente originado, M_1^* , com formação de um novo radical de maiores dimensões, M_{n+1}^* , como se pode observar na Figura 2.8.

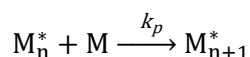


Figura 2.8 - Esquema da reação de propagação.
Adaptado de [O'dian, 2004].

Onde k_p é a constante de velocidade da propagação.

A terminação é a cessação do crescimento da cadeia polimérica por anulação do centro ativo. Pode acontecer pela combinação de 2 macrorradicais (ver Figura 2.9) ou por dismutação (desproporcionamento), em que o centro ativo é neutralizado por transferência de um átomo de hidrogénio de uma espécie ativa para outra, com formação de uma ligação numa das espécies formadas (ver Figura 2.10).

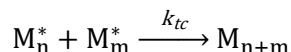


Figura 2.9 - Esquema da reação de terminação por combinação de 2 macrorradicais.
Adaptado de [Odián, 2004].

Onde k_{tc} é a constante de velocidade da terminação por combinação.

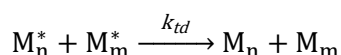


Figura 2.10 - Esquema da reação de terminação por dismutação.
Adaptado de [Odián, 2004].

Onde k_{td} é a constante de velocidade da terminação por dismutação.

A polimerização por condensação consiste num mecanismo onde o monómero reage por etapas com libertação de moléculas de baixa massa molecular, como por exemplo água, em cada um dos passos. Contudo, há reações de polimerização por condensação em que não há libertação destas substâncias, como no caso dos poliuretanos. O mecanismo de polimerização por condensação envolve diversos passos em que ocorrem reações entre os grupos funcionais das espécies moleculares presentes no sistema reacional, como por exemplo entre os grupos hidroxilo e carboxilo ou os grupos hidroxilo e isocianato [Odián, 2004].

As reações de polimerização por condensação podem dividir-se em dois grupos, dependendo do tipo de monómero usado. Uma envolve dois tipos de monómeros bifuncionais e/ou polifuncionais onde cada monómero possui apenas um tipo de grupo funcional, enquanto a outra envolve um único monómero que contém dois grupos funcionais (ver Figura 2.11) [Odián, 2004].

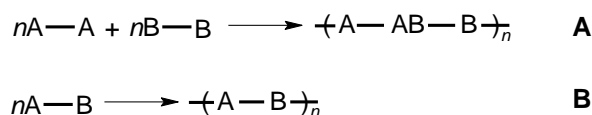


Figura 2.11 - Esquema da reação de polimerização por condensação com dois monómeros (A) e com apenas um (B).
Adaptado de [Odián, 2004].

2.2.4. Resinas Alquídicas

As resinas alquídicas, apesar do aumento do consumo de outro tipo de resinas, continuam a ser uma escolha eficaz em revestimentos com propriedades anticorrosivas. Esta escolha pode estar diretamente relacionada com o facto de terem um custo relativamente baixo e de apresentarem uma grande versatilidade e boas características em diversos campos de aplicação [IHS, 2016]. Foram sintetizadas pela primeira vez em 1930 [US 1902477 A, 1930], pelo processo monoglicérido que consistia em produzir resinas alquídicas diretamente a partir de óleos vegetais, eliminando o dispendioso processo de preparação e purificação da glicerina e dos ácidos gordos. Foi um importante passo na história dos revestimentos pois estas resinas apresentavam uma secagem mais rápida, um menor amarelecimento e propriedades essenciais como a resistência à intempérie que até à data nenhum outro tipo de resinas apresentara [Jones, 2005].

Mercado

De acordo com um estudo feito pelo IHS, a região que apresenta maior consumo deste tipo de resinas é a China com aproximadamente 40%, como se pode observar pela Figura 2.12. Espera-se que o consumo das resinas alquídicas continue a crescer a uma taxa anual de crescimento de 3% entre o ano de 2016 e 2021 [IHS, 2016].

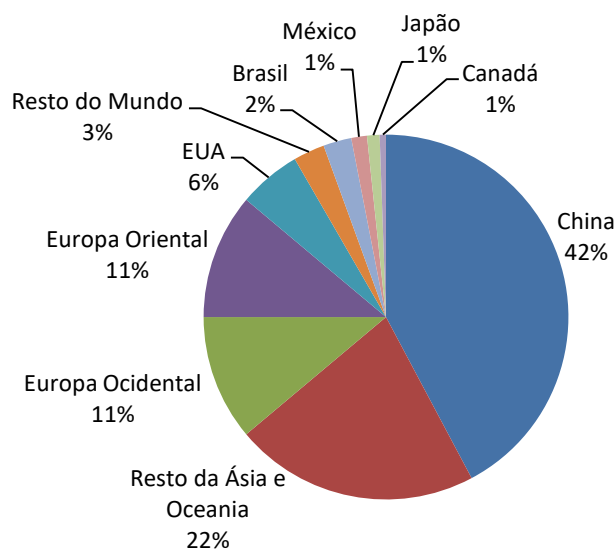


Figura 2.12 - Consumo de resinas alquídicas por região em 2016.
Adaptado de [IHS, 2016].

As resinas alquídicas são polímeros obtidos a partir de reações de esterificação entre os seus monómeros, dos quais fazem parte o óleo ou ácidos gordos, os ácidos polibásicos e os álcoois (polióis). Este tipo de resinas combina as vantagens dos poliésteres, a retenção do brilho, da cor e resistência à intempérie, com as propriedades dos óleos, a flexibilidade e a secagem oxidativa [Carvalho, 2001].

Os ácidos polibásicos com os polióis dão origem a uma resina de poliéster. No caso de existir reação com um óleo ou ácido gordo há a formação de uma resina alquídica e, se a resina alquídica reagir com um modificador, por exemplo um composto fenólico, irá resultar numa resina alquídica modificada (neste caso específico uma resina alquídica fenólica).

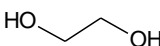
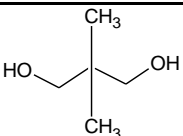
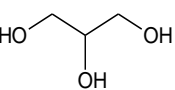
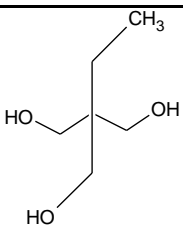
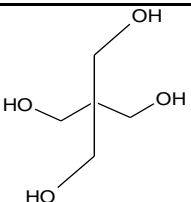
Matérias-Primas

Polióis

Os polióis são álcoois que possuem na sua estrutura química o grupo funcional hidroxilo. Na produção de resinas alquídicas são usados polióis que têm funcionalidade de 2 a 4, isto é, têm 2 a 4 grupos funcionais que vão reagir e assim, formar resinas alquídicas com diferentes características. A escolha do poliol influencia o grau de ramificação da resina alquídica [Tracton, 2007].

Na Tabela 2.1 apresentam-se os polióis mais usados na produção de resinas alquídicas, bem como, as características que conferem às mesmas.

Tabela 2.1 - Características dos polióis mais usados na produção de resinas alquídicas [Deligny; Tuck, 2000].

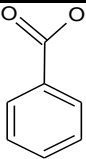
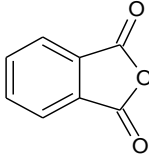
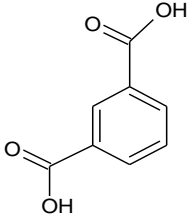
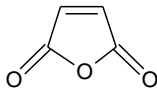
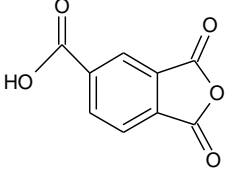
Poliol	Estrutura	Funcionalidade	Propriedades
Etilenoglicol		2	Flexibilidade
Neopentilglicol		2	Flexibilidade Resistência à alcalinidade
Glicerol		3	Dureza Flexibilidade
Trimetilolpropano		3	Baixa viscosidade Resistência à intempérie
Pentaeritritol		4	Adesão ao substrato Resistência química

Ácidos Polibásicos

Os compostos ácidos utilizados na produção de uma resina alquídica podem ser adicionados na forma de ácidos ou anidridos. Os anidridos são mais usados pois apresentam vantagens em relação aos ácidos, tais como, maior estabilidade, facilidade de polimerização e vantagens a nível económico [Jones, 2005].

Na Tabela 2.2 apresentam-se os ácidos mais usados na produção de resinas alquídicas, bem como, as características que conferem às mesmas.

Tabela 2.2 Características dos ácidos mais usados na produção de resinas alquídicas [Deligny; Tuck, 2000].

Ácido	Estrutura	Funcionalidade	Propriedades
Ácido Benzoico		1	Resistência química
Anidrido Ftálico		2	Elevada reatividade
Ácido Isoftálico		2	Dureza Resistência química
Anidrido Maleico		2	Dureza Secagem
Anidrido Trimelítico		3	Aumenta a viscosidade Aumenta as ramificações

Óleos e Ácidos Gordos

Os óleos/ácidos gordos são triglicéridos e são adicionados antes da reação de polimerização por condensação.

É normal classificar as resinas alquídicas pelo seu comprimento em óleo que é o número, expresso em percentagem, de grama de óleo utilizados para produzir 100 grama de resina. É possível classificá-las de acordo com o conteúdo em óleo, como se pode ver na Tabela 2.3 [Jones, 2005].

Tabela 2.3 – Classificação de resinas alquídicas de acordo com o conteúdo em óleo.

Comprimento em Óleo (%)	Classificação
20 - 45	Resina Curta
45 - 55	Resina Média
> 55	Resina Longa

Existem vários tipos de óleos usados na formulação de resinas alquídicas. Consoante o tipo de óleos utilizados na produção de uma resina alquídica esta pode ser classificada como secativa, semisecativa e não secativa. Uma resina alquídica secativa é formulada por óleos baseados em ácidos gordos com elevado número de insaturações (índice de iodo), como o óleo de linhaça e o de madeira da China, enquanto numa resina não secativa os óleos são baseados em ácidos gordos que apresentam número de insaturações reduzido, como o óleo de côco e o de rícino. No caso das resinas semisecativas, os óleos são baseados em ácidos gordos com um número de insaturações inferior aos ácidos gordos dos óleos das resinas secativas, mas superior aos das resinas não secativas, como o óleo de soja e o de açafrão. Indicam-se, de seguida, algumas características dos ácidos gordos e dos óleos deles derivados que conferem diferentes propriedades às resinas alquídicas em que são utilizados [Jones, 2005].

Óleo de linhaça

Devido ao facto de ter uma quantidade considerável de ácido linolénico na sua composição, aproximadamente 51%, este óleo permite a formulação de resinas alquídicas com boas características de durabilidade, adesão e secagem mas, contudo, amarelecem de forma significativa [Deligny; Tuck, 2000]. Um dos fatores para o amarelecimento de uma resina alquídica é o grau de insaturação dos ácidos gordos presentes nos óleos usados na sua formulação e, como o ácido linolénico possui 3 ligações duplas na sua estrutura química, o óleo de linhaça origina resinas com tendência ao amarelecimento [Mallégol et al., 2001].

Óleo de soja

O óleo de soja é um dos óleos mais usados na produção de resinas alquídicas não só pela sua composição equilibrada de ácidos gordos mas também pelo aspeto económico [Deligny; Tuck, 2000]. Possui melhor resistência ao amarelecimento que o óleo de linhaça, pois possui um baixo teor em ácido linolénico. Este é frequentemente utilizado no fabrico de resinas alquídicas usadas nos sectores da construção civil e decorativo [Nogueira, 2008].

Óleo de açafão (Cártamo)

O óleo de açafão possui um baixo teor de ácido linolénico contudo, apresentar um alto teor de ácido linoleico, é então considerado um óleo de alta qualidade. É uma excelente alternativa ao óleo de soja, pois as resinas produzidas com este óleo apresentam a mesma resistência ao amarelecimento e melhores características de secagem [Nogueira, 2008].

Tall oil

O óleo *tall oil* possui, maioritariamente, ácido oleico e linoleico na sua composição e é um subproduto da indústria do papel, tornando-se uma alternativa a outros óleos, do ponto de vista de viabilidade económica. A sua utilização permite a produção de resinas para a formulação de produtos de acabamento com as seguintes características: boa secagem, bom brilho e retenção do mesmo [Nogueira, 2008].

Óleo de madeira da China (*tung*)

Este óleo é muito rico em ácidos gordos insaturados, sendo usualmente utilizado na produção de resinas alquídicas com secagem muito rápida. Com este óleo é possível obter resinas com um elevado grau de adesão e dureza, mas com um baixo grau de brilho [Deligny; Tuck, 2000]. Costuma ser utilizado em combinação com ácidos gordos do óleo de linhaça, permitindo assim melhorar determinadas características, nomeadamente, a resistência à hidrólise [Nogueira, 2008].

Óleo de côco

O óleo de côco é, maioritariamente, composto por ácidos saturados, isto é, sem qualquer insaturação, e, por isso, origina resinas não secativas. Este óleo possui um alto teor de ácido láurico. As resinas produzidas a partir deste óleo possuem boas características de flexibilidade e retenção de cor [Nogueira, 2008].

Óleo de rícino

O óleo de rícino tem como principal componente o ácido ricinoleico, que possui um grupo hidroxilo secundário, e é utilizado no fabrico de resinas alquídicas não secativas. Este óleo pode ser desidratado para dar origem a uma dupla ligação extra, durante a produção da resina alquídica. Esta reação confere características como boa secagem, alto brilho e excelente elasticidade. Quando é hidrogenado, tem a vantagem de originar produtos com boa aderência ao metal [Deligny; Tuck, 2000].

Solventes

Os solventes são uma matéria-prima fundamental na produção de resinas alquídicas, pois garantem a viscosidade ideal no final da sua produção. As resinas alquídicas são comercializadas, na maioria das vezes, com uma percentagem de solvente. As resinas curtas em óleo são diluídas em solventes aromáticos como o xilol, as resinas médias em solventes intermédios como o *white spirit* e as longas em solventes aromáticos como o solvente D40.

Reações de polimerização

A produção de resinas alquídicas tem por base uma reação de esterificação à qual está associado um mecanismo de polimerização por condensação, que envolve a libertação de moléculas de água. Para a produção de resinas alquídicas existem dois métodos possíveis, a partir de ácidos gordos e a partir de óleos.

No método a partir dos ácidos gordos a resina alquídica tem origem numa reação de esterificação, em que todos os componentes reagem num único passo por ação do aumento da temperatura [Jones, 2005].

No método a partir dos óleos existe a necessidade de uma reação prévia de funcionalização para que estes reajam com os álcoois na reação de esterificação. A reação prévia de funcionalização é feita através de uma transterificação, sendo que esta se dá sob pressão e a elevadas temperaturas com a ajuda de um catalisador [Jones, 2005].

Na Figura 2.13 está representado um esquema exemplificativo do processo de produção de uma resina alquídica.

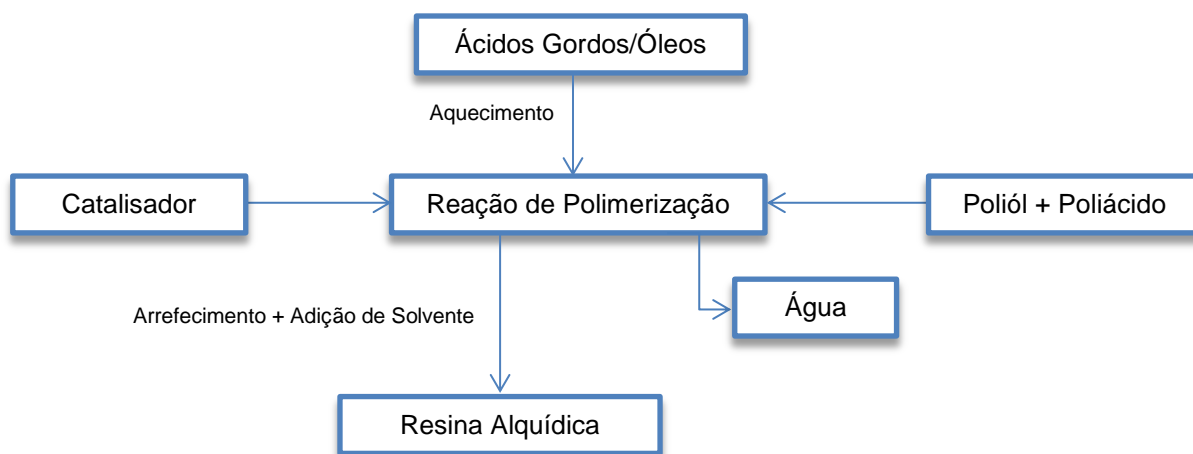


Figura 2.13 – Esquema exemplificativo do processo de produção de uma resina alquídica.

Aplicações

As resinas alquídicas são uma categoria de polímeros, caracterizadas pelas suas boas propriedades de adesão, secagem e resistência à intempérie. Os revestimentos que possuem este tipo de resinas na sua constituição são característicos de uma boa durabilidade e flexibilidade, sendo que existem características que podem ser melhoradas com a adição de aditivos [Tracton, 2007].

As resinas alquídicas curtas, com uma percentagem em óleo entre os 20 e os 45, são solúveis em solventes aromáticos, como o xilol, e são, normalmente, usadas em tintas e revestimentos aplicados à pistola. Este tipo de resinas pode ser utilizado sozinho ou em combinação com outras resinas e, regra geral, são usadas na produção de revestimentos industriais [Carvalho, 2001].

As resinas alquídicas médias são solúveis em solventes aromáticos e alifáticos, como o xilol e o *white spirit*, respetivamente, e são, normalmente, usadas em tintas e revestimentos aplicados à trincha ou pistola. Este tipo de resinas, tal como as resinas alquídicas curtas, pode ser usado sozinho ou em combinação com outras resinas e, devido às suas propriedades intermédias, pode ser utilizado tanto em revestimentos decorativos como em industriais [Carvalho, 2001].

As resinas alquídicas longas são solúveis em solventes alifáticos e, na maioria das vezes, são usadas em tintas e revestimentos aplicados à trincha. Este tipo de resinas é utilizado em revestimentos decorativos [Carvalho, 2001].

Análises finais

Depois de produzida uma resina alquídica é necessário avaliar para saber se possui as características pretendidas e, como tal, são analisadas as seguintes propriedades: viscosidade *Gardner*, resíduo sólido, índice de acidez e o índice de iodo [Carvalho, 2001].

A viscosidade *Gardner* determina a viscosidade cinemática de uma resina alquídica e, como tal, permite avaliar de que forma o produto irá ser aplicado.

Com o resíduo sólido é possível ter uma noção da quantidade de polímero existente na resina alquídica e a percentagem de sucesso da reação de polimerização.

O índice de acidez determina a acidez da resina alquídica, bem como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para a neutralização do ácido livre em 1 grama de óleo.

O índice de iodo é a quantidade de iodo necessário para reagir com as insaturações de 100 grama de óleo, onde cada ligação dupla consome 1 mole de iodo.

Resinas alquídicas modificadas

Há um grande número de modificações possíveis das resinas alquídicas que lhes conferem algumas características particulares. As mais correntes são [Jones, 2005]:

- Modificadas com compostos fenólicos – Resinas com boa resistência química e aderência;
- Modificadas com estireno – Resinas com boa secagem e resistência à água;
- Modificadas com silicone – Resinas com boa durabilidade e resistência ao calor;
- Modificadas com isocianatos (alquídicas uretanadas) – Resinas com boa secagem, boa dureza, resistência à abrasão e resistência química, nomeadamente a produtos químicos, comparativamente com as resinas alquídicas tradicionais de igual comprimento de óleo. As resinas modificadas com isocianatos aromáticos, como o diisocianato de tolueno (TDI), que é o mais utilizado, e o diisocianato de difenilmetano (MDI), têm um aumento de dureza e resistência química, assim como maior compatibilidade com outras resinas [Deligny; Tuck, 2000]. Por outro lado, as resinas modificadas com isocianatos alifáticos, como o diisocianato de dicitclohexilmetano (HMDI), têm boa retenção de brilho e cor, durabilidade e resistência à luz e, portanto, são alternativas viáveis em revestimentos no exterior [Nogueira, 2008].

2.3. Tintas e revestimentos

2.3.1. Noções básicas

As tintas apresentam-se sobre a forma de líquido ou pó e são aplicadas em superfícies através de diferentes métodos e equipamentos, em camadas de diferentes espessuras, formando um filme aderente à superfície de um substrato, que endurece ao longo do tempo. Considera-se o termo tinta como sendo um material pigmentado, e revestimento como sendo a tinta quando aplicada num substrato [Stoye, Freitag, 1998].

As propriedades de uma tinta são determinadas através de dois tipos de caracterizações, antes e depois da aplicação. Antes, são caracterizadas pelas suas propriedades reológicas, como por exemplo a medição da sua viscosidade (*Brookfield*, *Stormer* e *ICI*). Posteriormente, são caracterizadas através da determinação de propriedades da película seca como brilho, secagem, dureza e aderência ao substrato.

As tintas podem ser classificadas de várias formas, sendo a mais comum de acordo com o tipo de acabamento que conferem ao substrato. As principais diferenças na sua composição residem nas quantidades de ligante, de pigmentos e de cargas. Quanto mais brilhante for a tinta, maior será a quantidade de ligante e pigmento. Por outro lado, no caso de acabamentos mateados, pode ser sinónimo de menor quantidade de ligante e pigmento, e maior quantidade de cargas.

Assim, os revestimentos devem preencher certos requisitos, e desempenham tanto funções decorativas como protetoras. O aumento de funcionalidade de uma tinta, faz aumentar a sua complexidade obtendo-se, por exemplo, tintas anticorrosivas, tintas resistentes à abrasão e tintas de limpeza fácil [Stoye; Freitag, 1998].

2.3.2. Componentes

As tintas são formadas por quatro constituintes primários, nomeadamente, ligante, solvente, pigmentos e aditivos. A parte líquida é composta principalmente por água, no caso do revestimento de base aquosa, ou solventes orgânicos, no caso do revestimento de base solvente, e tem como função solubilizar os componentes sólidos e tornar a mistura suficientemente fluida para a sua aplicação num substrato. A parte sólida, a película aderente ao substrato na aplicação do produto, é constituída essencialmente por pigmentos, cargas e ligante, e a natureza destes, assim como as quantidades presentes, são determinantes nas propriedades finais da tinta [Goldschmidt; Streitberger, 2007].

Ligante

Uma tinta é um sistema complexo que compreende pigmentos e uma série de aditivos que variam consoante os objetivos pretendidos. Estes componentes estão dispersos e mantêm-se unidos devido à presença do polímero (ligante) que pode ser aquoso ou solvente. O ligante ou veículo fixo determina as propriedades de um revestimento, tais como propriedades mecânicas, elasticidade, resistência química, resistência à alcalinidade, resistência à intempérie e à radiação UV, brilho, pegajosidade, entre outras [Marrion, 1994].

O ligante ou resina deve ter propriedades, para garantir que o filme de tinta tenha dureza suficiente para conferir resistência ao desgaste mecânico. Em simultâneo, deverá permitir que o filme possua a flexibilidade necessária para não ocorrerem fissuras.

Ligantes como os copolímeros acrílicos têm aplicação no fabrico de primários, tintas de exterior e esmaltes aquosos, bem como, dispersantes e espessantes. Apresentam uma elevada resistência aos raios UV, à água e à alcalinidade [Resiquímica, 2010].

Os copolímeros estireno-acrílico têm como principal aplicação o fabrico de primários e tintas interior mate. Resultam em tintas que são resistentes à alcalinidade e à esfrega húmida, no entanto são pouco resistentes à radiação UV, o que resulta no amarelecimento do revestimento ao longo do tempo, quando exposto a elevado nível de radiação [Resiquímica, 2010].

Os ligantes à base de copolímeros vinílicos contêm na sua constituição o monómero acetato de vinilo (VINA) como monómero principal, podendo ser copolimerizado com o éster vinílico do ácido versático (VeoVa), e tem como principais aplicações as tintas interior mate, acetinadas, exteriores e tintas texturadas [Resiquímica, 2010].

Solvente

Os solventes representam o meio contínuo e permitem dissolver outras substâncias sem alterar as suas propriedades químicas. À mistura formada dá-se o nome de solução. Um solvente ideal tem de ser suficientemente volátil de forma a evaporar rapidamente, permitindo uma rápida cura do revestimento, mas não deve ser extremamente volátil de modo a que a cura fique uniforme. Deve ainda ser de baixa toxicidade e, de preferência, biodegradável [Marrion, 1994].

Segundo a norma DIN EN 971-1, os solventes são líquidos compostos por um ou mais componentes voláteis abaixo das condições de especificação de secagem e dissolvem os agentes que formam o filme, sem reacção química [Goldschmidt; Streitberger, 2007].

Nas últimas décadas, foram feitos esforços para substituir os solventes orgânicos por alternativas mais ecológicas, como a água. A corrente legislação restringe significativamente a emissão de COV's [Goldschmidt; Streitberger, 2007].

Pigmentos e Cargas

Os pigmentos são partículas sólidas que se encontram dispersas nas tintas, estes influenciam a cor, opacidade, brilho, durabilidade, resistência mecânica, protecção à exposição de raios UV e protecção contra a corrosão no caso de substratos metálicos. O tamanho e a forma das partículas do pigmento afetam a aglomeração deste no ligante da tinta. Para conferir estas propriedades, os pigmentos têm de estar dispostos uniformemente no ligante. Apesar de se encontrarem em suspensão quando a tinta é misturada, estes são incorporados mecanicamente [Talbert, 2008].

Existe uma grande variedade de pigmentos: pigmentos pretos, que absorvem a totalidade da luz, pigmentos coloridos que absorvem selectivamente a luz e pigmentos brancos que praticamente não absorvem luz. Os pigmentos brancos devem ter um elevado índice de refração, ser estáveis, com um tamanho de partícula adequado (ca. 200 nm), e devem também ser sólidos e insolúveis em água. Estes são incorporados em quase todas as tintas, de forma a ajustar a cor final e opacidade. O dióxido de titânio, que é o pigmento branco mais usado na indústria e é estável, possuindo um tamanho de partículas adequado e conferindo um maior brilho [Talbert, 2008; Marrion, 1994]. Está em discussão, atualmente, o dióxido de titânio passar a ser classificado como tóxico.

O dióxido de titânio pode ter três estruturas cristalinas diferentes: rutilo, anatase e brookita, sendo que apenas as duas primeiras são comercialmente produzidas. Produzem-se pelo método sulfato ou cloreto, este último apenas para a estrutura rutilo e com um menor impacto ambiental. O rutilo é fotoquimicamente inerte, ou seja, os pigmentos protegem o filme de tinta da degradação pela reflexão da radiação UV, sendo uma das suas aplicações a utilização em protectores solares. Em contraste, a anatase é usada para aplicações interiores por apresentar uma cor branca mais nítida [Carvalho, 2001; Talbert, 2008].

Na Tabela 2.4 encontram-se alguns valores típicos de índices de refração para pigmentos brancos.

Tabela 2.4 – Índice de refração de diferentes pigmentos brancos.
Adaptado de [Koleske, 2011].

Pigmento branco	Índice de refração
Dióxido de titânio (rutilo)	2,76
Dióxido de titânio (anatase)	2,55
Óxido de zircónio	2,40
Óxido de zinco	2,02
Litopone	1,84

As cargas são também designadas por pigmentos auxiliares, mas distinguem-se destes por terem um índice de refração menor que 1,7 [Carvalho, 2001].

São geralmente substâncias inorgânicas de variadas composições e consequentemente de diferentes propriedades físicas. Têm um tamanho de partícula superior à dos pigmentos e apresentam-se em diferentes formas. São adicionadas para coadjuvar no aumento de opacidade pretendido, facilitar a lixagem, evitar a sedimentação do pigmento e, por razões económicas, permite ajustar propriedades como a concentração de pigmento em volume (PVC) e o conteúdo em sólidos da formulação da tinta (aumentando o seu volume e peso específico) [Goldschmidt; Streitberger, 2007].

A sua adição influencia a resistência à intempérie e à abrasão, ao empolamento e à permeabilidade ao vapor de água. Podem melhorar a adesão do filme ao substrato, assim como a resistência ao desgaste, permeabilidade a gases e propriedades reológicas da tinta [Goldschmidt; Streitberger, 2007].

Na Tabela 2.5, são apresentadas as cargas mais comuns e algumas das suas propriedades.

Tabela 2.5 – Cargas mais comuns e as suas propriedades.
Adaptado de [Hare, 2001; Mattiolo, 1947].

Carga	Fórmula Química	Índice de Refração	Propriedades
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	1,65	Preenchimento e controlo da corrosão
Talco	$\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$	1,58	Preenchimento e reforço de filme
Sílica	SiO_2	1,54	Preenchimento e resistência à abrasão
Caulino	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,57	Preenchimento e opacidade
Mica	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,59	Preenchimento, efeito barreira e resistência à corrosão
Barita	BaSO_4	1,64	Preenchimento e inerte
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,50	Preenchimento e dureza

Aditivos

Os aditivos são utilizados para evitar defeitos no revestimento ou alterar propriedades da tinta em lata, como eliminação de espuma e micro-espumas, aparecimento de defeitos de superfície, sedimentação, formação de peles e contaminação de bactérias, fungos e leveduras, ou para fornecer propriedades especiais, como estabilidade aos raios UV, resistência à corrosão e à intempérie, que não são facilmente alcançáveis pelos constituintes base.

Existem diferentes tipos de aditivos, tais como [Carvalho, 2001]:

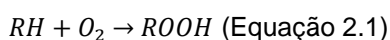
- Espessantes;
- Dispersantes;
- Secantes;
- Anti pele.

Os espessantes ou modificadores reológicos permitem a aferição das características reológicas das tintas durante a sua produção, manuseamento, armazenagem e aplicação. Existem no mercado diferentes tipos de espessantes, orgânicos, como os de origem celulósica, acrílica e de poliuretano, ou inorgânicos.

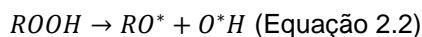
Os dispersantes e molhantes são fundamentais aquando do fabrico das tintas, uma vez que promovem a dispersão dos pigmentos e cargas de forma uniforme na tinta, otimizando o seu efeito.

Os secantes são aditivos utilizados com a função de otimização do processo de secagem, e baseiam-se num processo oxidativo. Para que o processo de secagem oxidativa aconteça é necessário que as etapas, a seguir descritas, ocorram [Tracton, 2007]:

1. Período de indução – nesta etapa não ocorre secagem devido à presença de inibidores naturais (antioxidantes) na composição dos óleos secativos e, como tal, é necessário eliminá-los. O oxigénio presente no ar dissolve-se no filme formado e migra para perto das ligações duplas provenientes dos ligantes (resinas);
2. Formação de peróxidos – com a absorção de oxigénio ocorre a formação de peróxidos, de acordo com a reação da Equação 2.1 [Tracton, 2007]:



3. Decomposição dos peróxidos em radicais livres – os radicais livres e os produtos formados pelas suas interações atuam como catalisadores para promover as reações de reticulação das moléculas do óleo secativo. De referir que nesta fase ocorre um aumento substancial da viscosidade e ocorre também secagem superficial. A reação de decomposição dos peróxidos em radicais livres está exemplificada na Equação 2.2 [Tracton, 2007]:



4. Secagem em profundidade – os secantes de profundidade promovem a formação de mais ligações nos grupos hidroxilo e carboxilo, ocorrendo em simultânea a formação de uma película seca devido ao aumento de viscosidade;
5. Degradação – nesta etapa final ocorre a perda de flexibilidade do revestimento. Os secantes não são consumidos neste processo, mantendo-se ativos e a promover o aparecimento de ligações que não sofreram reticulação.

Na Figura 2.14 está representado o processo de filmificação, que compreende a evaporação do solvente (A) e a cura oxidativa (B).

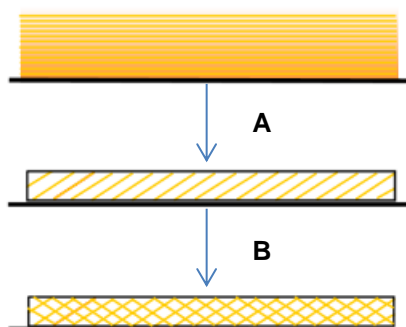


Figura 2.14 – Processo de filmificação: evaporação do solvente (A) e cura oxidativa (B).
Adaptado de [Schwartz e Baumstark, 2001].

Os secantes são considerados aditivos e têm um papel fundamental no processo de secagem, tornando-o mais eficaz através da remoção dos inibidores naturais (antioxidantes), do aumento da velocidade de absorção de oxigénio, bem como o aumento da velocidade da decomposição dos peróxidos.

Os aditivos anti pele são adicionados no fabrico das tintas de modo a prevenir o aparecimento de películas sólidas na parte superior da mesma, provocada pela exposição ao ar que contém oxigénio e, por isso, resulta na sua oxidação. O mecanismo de formação de películas sólidas é muito idêntico ao mecanismo de secagem.

Os aditivos são uma parte integral na formulação de todos os tipos de tintas e a escolha dos aditivos certos é um passo importante no desenvolvimento de uma formulação.

2.3.3. Classificação de Tintas

A aplicação de tintas em vários substratos é o método mais utilizado para proteger os materiais da corrosão e degradação, assim como conferir um efeito decorativo. Após o desenvolvimento de uma formulação torna-se fundamental testar o seu desempenho e os ensaios de exterior são de extrema importância de modo a avaliar se o produto confere proteção ao substrato. Se o desempenho for considerado satisfatório, os produtos são introduzidos no mercado, isto é, são comercializados.

Na Tabela 2.6 são apresentados os principais tipos de tintas, bem como o seu teor em ligante, estrutura do filme e as suas aplicações.

Tabela 2.6 – Principais tipos de tintas.
Adaptado de [Resiquímica, 2001].

Tipo	Teor em ligante	Estrutura do filme	Aplicações
Tinta interior mate	Ligante: 8-16% PVC: 70-85%	Mate, poroso, com elevado teor em cargas	Interior
Tinta Acetinada	Ligante: 40-55% PVC: 25-40%	Fechado, cargas finas, brilho 60° entre 20 e 30	Interior, papéis de parede especiais, cozinhas e casas de banho
Tintas de Exterior	Ligante: 30-45% PVC: 35-50%	Fechado, cargas lamelares	Exterior, superfícies lisas e rugosas
Membrana Elástica	Ligante: 45-60% PVC: 25-40%	Fechado, cargas finas, meio brilho	Exterior, impermeabilidade e elevada espessura
Esmaltes	Ligante: 60-80% PVC: 15-20%	Fechado, pigmentos/cargas muito finos, brilho elevado	Interior, exterior, metal, casas de banho, cozinhas
Verniz	Ligante: 95-100% PVC: 0%	Fechado, transparente, não pigmentado	Madeira, betão
Primário	Ligante: 95-100% PVC: 0%	Filme sem pigmento	Todos os substratos, interior e exterior

2.3.4. Formulações

Geralmente, a formulação de tintas envolve um enorme conjunto de problemas, obstáculos e compromissos. A sua prática é uma arte que conduz a uma perícia que não é fácil. Nem todas as tintas contêm os tipos de componentes descritos em 2.3.2., e, simultaneamente, os mesmos componentes combinados a diferentes níveis conduzem a tintas e revestimentos com propriedades diferentes [Marrion, 1994].

Os requisitos para o desempenho de uma formulação deverão ser definidos previamente, nomeadamente o grau de protecção ou decoração, assim como o substrato onde irá ser aplicada. Deve também ser tido em conta o modo de aplicação da tinta, por exemplo, se é aplicada em rolo, trincha ou *spray*. Na prática, todos estes requisitos estão interligados e uma tinta nunca é formulada apenas com base em baixo custo, ou sem considerar o seu desempenho final. No entanto, o desempenho de uma tinta não refere apenas uma propriedade, mas uma vasta gama de atributos tais como propriedades mecânicas, anticorrosivas, antiderrapantes, etc. Na formulação de tintas, é usual maximizar um aspecto do desempenho em relação a outro, minimizando a perda de outras propriedades [Marrion, 1994].

Os formuladores deverão ainda saber qual é o substrato, se é compatível com o revestimento sugerido, pois o substrato mais comum é a própria tinta em si, uma vez que os melhores esquemas de pintura são multicamadas, incorporando normalmente um primário cuja função é aderir ao material, cobrindo pequenas imperfeições e fornecendo uma base para as seguintes camadas de tinta [Marrion, 1994].

Quando se formula uma tinta, um parâmetro muito importante a ter em conta é a concentração de pigmentos em volume (PVC) e a relação desta com a concentração de pigmentos em volume crítica (CPVC).

PVC é a razão entre o volume de pigmentos e cargas, e o volume total de matéria não volátil, de acordo com a Equação 2.3.

$$PVC (\%) = \frac{Volume(pigmentos)+Volume(cargas)}{Volume(pigmentos)+Volume(cargas)+Volume(ligante)} \times 100 \text{ (Equação 2.3)}$$

Outra propriedade a ter em conta é o CPVC, que é o valor do PVC no qual a quantidade de ligante é a mínima necessária para cobrir as cargas e os pigmentos. Acima deste valor, algumas propriedades do revestimento formulado sofrem alterações significativas.

O CPVC pode ser estimado através do valor de absorção de óleo do pigmento, de acordo com a Equação 2.4. Se a tinta contém mais do que um pigmento ou carga, pode ser calculado um valor médio, muito embora isso possa levar a alguma imprecisão do valor. Determinar o valor de absorção de óleo da mistura é o caminho mais correto [Brock et al., 2000].

$$CPVC (\%) = \frac{100\%}{1 + \left(\frac{\rho_{\text{pigmento}}}{\rho_{\text{resina}}} \cdot \frac{AO}{100} \right)} \quad (\text{Equação 2.4})$$

Em que AO (gramas de óleo por 100 gramas de pigmento) é o valor de absorção de óleo do pigmento, $\rho_{\text{pigmentos}}$ é a densidade do pigmento (g/cm^3) e ρ_{resinas} é o valor da densidade da resina (g/cm^3).

Os revestimentos possuem certas características de acordo com o seu valor de PVC.

Para o caso de PVC ser de 80%, o filme seco é aberto e poroso, a superfície é mate e isenta de pegajosidade, apresenta alta permeabilidade ao vapor de água e não há risco de empolamento (Figura 2.15). É comum em tintas interiores.

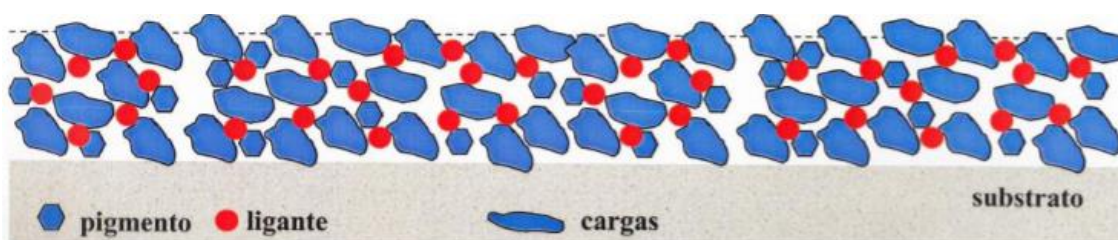


Figura 2.15 - Esquema de um filme com 80% de PVC.
Adaptado de Tintas Plásticas para a Construção Civil.

Para o caso de PVC ser de 45%, o filme formado é fechado oferecendo uma boa proteção do substrato, no entanto, o risco de empolamento é maior (Figura 2.16). Se o polímero for macio poderá apresentar alguma pegajosidade superficial e, dependendo da combinação de cargas, é também possível alcançar algum grau de brilho.

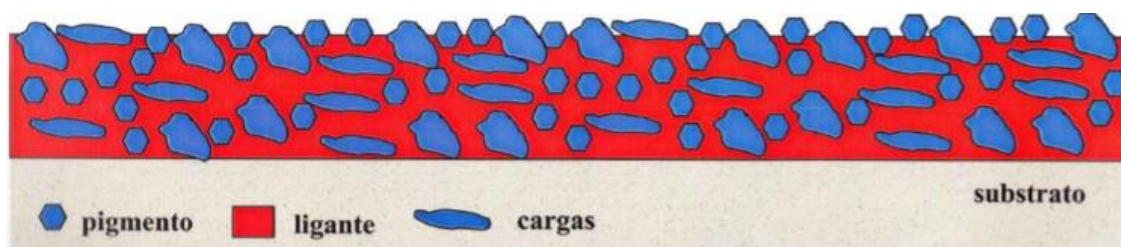


Figura 2.16 - Esquema de um filme com 45% de PVC.
Adaptado de Tintas Plásticas para a Construção Civil.

Para o caso de PVC ser de 20%, o filme tem uma superfície brilhante com uma boa proteção do substrato (Figura 2.17). Se o filme for macio pode apresentar pegajosidade superficial, mas irá ser menos permeável ao vapor de água. O filme de polímero é fechado e apresenta risco de empolamento e baixa adesão em húmido. É o caso das tintas acetinadas e de alto brilho, como os esmaltes.

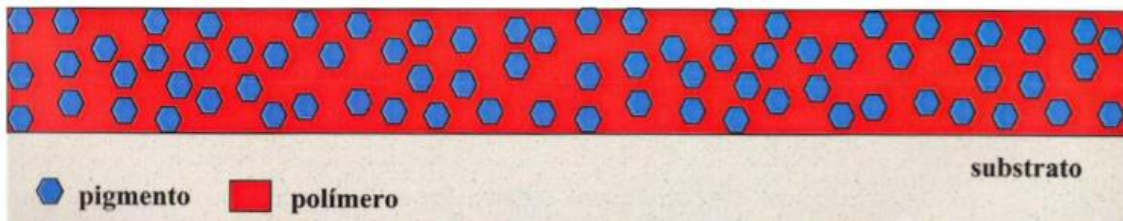


Figura 2.17 - Esquema de um filme com 20% de PVC.
Adaptado de Tintas Plásticas para a Construção Civil.

Como foi dito anteriormente, CPVC é o valor de PVC no qual a quantidade de ligante é a mínima necessária para cobrir as cargas e os pigmentos (Figura 2.18). O filme é uma zona de elevada instabilidade mecânica e à armazenagem, apresenta efeitos anómalos na retenção de cor e uma tensão de película elevada. Na prática, o PVC crítico depende do tipo de pigmentos, cargas e ligantes presentes na formulação. A sua correcta determinação é feita experimentalmente através de um dos métodos: tensão de película ou nível de brilho especular.

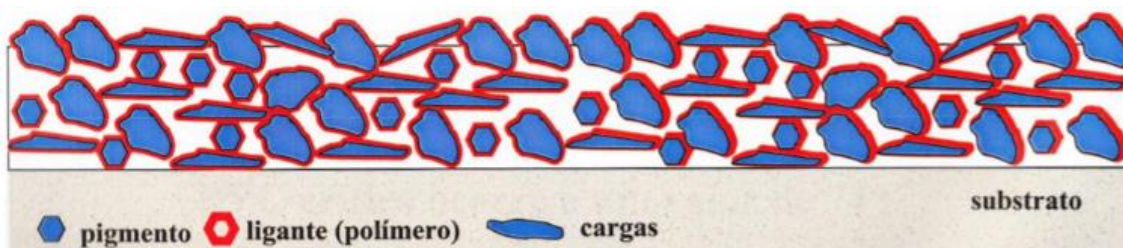


Figura 2.18 – Esquema de um filme com PVC crítica.
Adaptado de Tintas Plásticas para a Construção Civil.

Para além do PVC, aquando da formulação de uma tinta, importa saber a opacidade desejada para o filme aplicado. A opacidade é dada pela diferença de índices de refração que conferem opacidade. No caso de se pretender uma opacidade elevada, terá de se utilizar dióxido de titânio, caso se pretenda um filme mais translúcido pode-se optar por óxido de zinco ou sulfato de bário.

Acima do CPVC esta situação altera-se, pois passa a existir ar no filme de tinta. Uma vez que o ar apresenta um índice de refração muito mais baixo do que o do ligante, as cargas podem originar filmes mates opacos em certas situações. Assim, uma boa dispersão do pigmento e das cargas ao PVC correcto é importante para conferir uma boa opacidade.

Nos casos em que uma tinta é formulada com um PVC muito mais baixo do que o CPVC, obtém-se uma tinta de alto brilho. É este o caso dos esmaltes, que são desprovidos de cargas apresentando um filme translúcido de alto brilho. Numa primeira aproximação, seria de esperar que a adição de pigmentos resultasse numa diminuição do brilho. No entanto, o brilho dos filmes pigmentados mantém-se constante com o aumento de PVC, até que o volume de pigmento atinge um ponto em que as partículas de pigmento perturbam a superfície do filme produzindo micro rugosidades. O aumento do brilho a um baixo PVC deve-se ao facto de haver uma camada de polímero (ligante) que cobre totalmente a superfície do filme [Marrion, 1994].

2.4. Corrosão

2.4.1. Princípios e teoria

Para a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a corrosão pode ser definida como a reação irreversível de um material (metálico, cerâmico, polimérico) com o meio envolvente, que resulta no consumo do material ou na dissolução para o interior do material de um componente do meio. Para a Federação Europeia de Corrosão, a corrosão é uma interação física e química entre um metal e o meio envolvente, da qual resultam mudanças nas propriedades do metal, levando frequentemente à sua inutilização ou do sistema técnico do qual faz parte ou ainda à alteração do meio. Para a *National Association Corrosion Engineers* (NACE), a corrosão é o resultado da deterioração de um material ou das suas propriedades devida a reação com o meio envolvente [DTCPM, 2016].

A NACE *International*, autoridade da proteção da corrosão a nível mundial, realizou um estudo sobre o custo global da corrosão e estimou que, anualmente, são gastos 2,5 triliões de dólares que é equivalente a, aproximadamente, 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial. O estudo também refere que, se forem implementadas boas práticas na prevenção e no controlo da corrosão, podem ser evitados custos na ordem dos 15 a 35% do custo total da corrosão [NACE, 2016].

O *National Bureau of Standards* (NBS) em colaboração com o *Battelle Columbus Laboratory* (BCL) estudaram os custos da corrosão, quantificando os mesmos por indústrias desde 1975 a 2005.

Na Tabela 2.7 são apresentados os custos da corrosão nos Estados Unidos da América (EUA) em mil milhões de dólares [Sastri; Ghali; Elboujdaini, 2007].

Tabela 2.7 – Custos da corrosão nos EUA em mil milhões de dólares.
Adaptado de [Sastri; Ghali; Elboujdaini, 2007].

Indústria	Custos	1975	1995	2005
Automóvel	Totais	31,4	94,0	125,3
	Evitáveis	23,1	65,0	86,7
Aviação	Totais	3,0	13,0	18,0
	Evitáveis	0,7	3,0	4,2
Outras	Totais	47,6	159,0	260,0
	Evitáveis	9,3	36,0	50,0
Total	Totais	82,0	266,0	403,3
	Evitáveis	33,1	104,0	140,9

Corrosão nos metais

A maioria dos metais ocorre na natureza em certos compostos como óxidos, silicatos ou carbonatos e a principal razão para isto acontecer é a estabilidade termodinâmica destes compostos em oposição à do metal na sua forma pura.

A série galvânica determina a resistência à corrosão dos metais e semimetais. Na série estão apresentados os valores de potencial (E^0) de cada metal num dado eletrólito com base num eléctrodo padrão. A posição de cada metal dá uma boa indicação de qual o metal mais provável de sofrer corrosão.

Na Tabela 2.8 encontra-se a série galvânica de alguns metais.

Tabela 2.8 - Série galvânica de alguns metais.

Metal	Potencial Padrão de Eléctrodo (E^0)	Tipo
Magnésio (Mg)	-2,340	Anódicos
Alumínio (Al)	-1,670	
Zinco (Zn)	-0,762	
Crómio (Cr)	-0,710	
Ferro (Fe)	-0,440	
Cádmio (Cd)	-0,402	
Níquel (Ni)	-0,250	
Chumbo (Pb)	-0,126	
Cobre (Cu)	+0,345	Catódicos
Prata (Ag)	+0,800	
Ouro (Au)	+1,680	

Quanto menor o potencial padrão maior a probabilidade do metal sofrer corrosão. Como exemplo da proteção sacrificial, um tipo de proteção usada nos metais, temos a proteção do ferro com zinco. Ao comparar os valores de potencial padrão destes dois metais, observa-se que o zinco tendo um menor valor, vai sofrer a corrosão antes do ferro, ficando este então protegido da corrosão.

Corrosão do Ferro e Aço

O ferro e o aço estão sujeitos ao fenómeno da corrosão quando na presença simultânea de oxigénio, água, ácidos e bases (ver Figura 2.19). O aço é o metal mais utilizado em estruturas e construções, e por isso estes necessitam de proteção quando expostos ao meio envolvente.

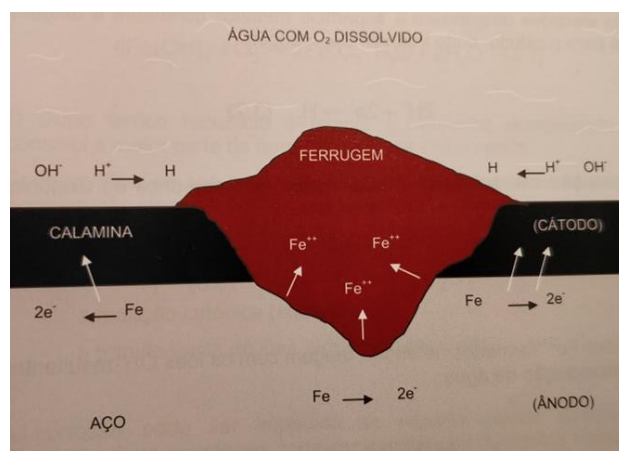
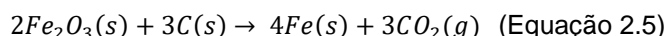


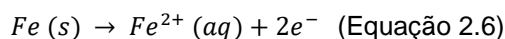
Figura 2.19 – Corrosão do ferro e aço.
Adaptado de [Nogueira, 2008].

Na Equação 2.5 está representada a equação química de extração do ferro, onde o óxido de ferro é reduzido a ferro metálico.

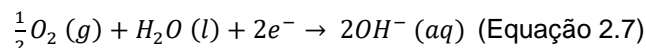


Inversamente, a oxidação do ferro produz o óxido de ferro, vulgarmente conhecido como ferrugem. A corrosão do ferro e do aço é um processo muito rápido e tem um grande impacto económico, como é evidenciado pela Tabela 2.7. Desta forma, a prevenção e a proteção da corrosão são aspetos muito importantes [Sander et al., 2010].

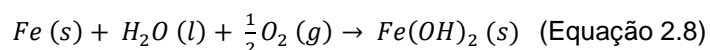
Durante o processo de corrosão do ferro em contacto com a água (H₂O) e oxigénio (O₂), alguns átomos de ferro perdem 2 eletrões e transformam-se em iões carregados positivamente. Na Equação 2.6 está representada a equação química da oxidação do ferro:



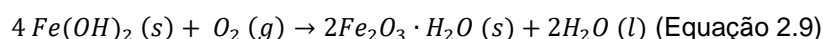
Os elétrons atravessam a superfície metálica condutora e dirigem-se para o cátodo. A reação catódica pode ser acelerada pela presença de oxigênio. Esta reação é uma despolarização, onde ocorre a redução do oxigênio, e está representada na Equação 2.7:



Adicionando as Equações 2.6 e 2.7, atrás descritas, obtemos a Equação 2.8:



Na superfície exterior da película, o acesso do oxigênio (O_2) dissolvido converte o hidróxido de ferro em óxido de ferro hidratado [Nogueira, 2008]. Esta reação está representada na Equação 2.9:



O óxido de ferro hidratado pode ter a cor laranja ou vermelho acastanhado e constitui a maior parte da ferrugem observada.

Em suma, as 3 etapas para a ocorrência de corrosão (em simultâneo) são:

- Oxidação anódica (Equação 2.6);
- Redução catódica (Equação 2.7);
- Transferência de íons através do eletrólito.

A degradação de um revestimento sem defeitos ocorre quando este é exposto a uma solução de eletrólito, como por exemplo uma solução saturada de cloreto de sódio NaCl. Esta pode ser dividida nos seguintes passos, e encontra-se representada na Figura 2.20 [Nguyen et al, 1996]:

- 1) Desenvolvimento de canais de passagem, causados pela absorção de água nas regiões mais hidrofílicas do filme, seguindo-se a interconexão destas regiões;
- 2) Migração do eletrólito através dos canais previamente formados, até à superfície do metal;
- 3) Reação anódica na superfície do metal e na base dos canais de passagem;
- 4) Reação catódica na periferia dos canais de passagem, isto é, na interface metal/revestimento;
- 5) Migração dos íons de sódio do canal de passagem para o cátodo, onde vão neutralizar os íons hidroxilo;
- 6) O hidróxido de sódio (NaOH) formado no cátodo é de natureza alcalina, e provoca o “descolamento” do filme;
- 7) Compostos higroscópicos presentes no cátodo, provocam uma pressão osmótica entre o interior e o exterior do filme;
- 8) Movimento da água no sentido do cátodo através do revestimento, devido a gradiente de pressão, podendo ocorrer em alguns casos a formação de bolhas.

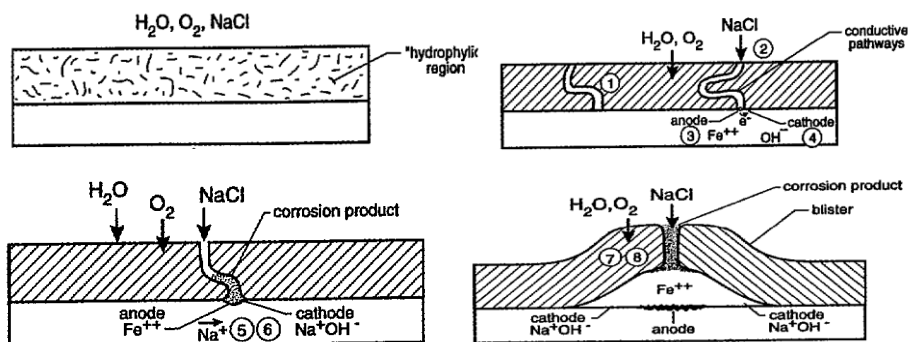


Figura 2.20 – Modelo de degradação de um revestimento sem defeitos, e quando exposto a uma solução de NaCl.

Adaptado de [Nguyen et al., 1996].

No caso de revestimentos com defeitos, não existe a formação de canais de passagem. Dos passos anteriormente descritos, os que ocorrem neste caso, são os passos de 3) a 8), tal pode ser visto na Figura 2.21. As reações anódica e catódica ocorrem no local do defeito, muito próximas uma da outra. À medida que se formam produtos da corrosão, os gradientes destes aumentam, e os locais onde ocorrem as reações vão ficando mais afastados. A camada de ferrugem formada no local do defeito torna-se uma barreira ao transporte do oxigénio [Nguyen et al, 1996].

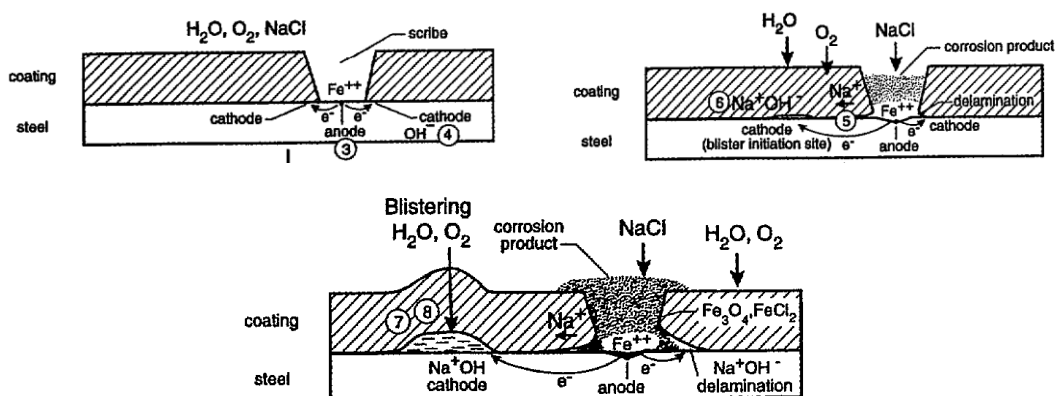


Figura 2.21 – Modelo de degradação de um revestimento com defeitos, e quando exposto a uma solução de NaCl.

[Nguyen et al., 1996].

A corrosão pode ser impedida se alguma destas etapas for suprimida. Esta supressão pode ser conseguida de diferentes formas, mas o recurso à protecção com tintas é a mais comum [Nogueira, 2008].

Corrosão do Alumínio

O alumínio encontra-se num dos primeiros lugares da série galvânica, como se pode observar na Tabela 2.8. Assim, o alumínio não deve ser utilizado em contacto directo com outros metais [Nogueira, 2008].

O alumínio é um metal ativo e a sua resistência à corrosão depende da formação de uma camada de proteção. Esta camada de proteção forma-se assim que o alumínio é produzido, devido à grande afinidade química entre este e o oxigénio (O_2), e este processo é conhecido como anodização [Nogueira, 2008]. O alumínio é um metal passivo no intervalo de pH 4-9, isto é, fora deste intervalo de pH o alumínio está mais suscetível a ataques por compostos ácidos, que levam à sua corrosão [Sastri et al., 2007].

2.4.2. Métodos de proteção

As tintas e revestimentos anticorrosivos são classificados de acordo com o mecanismo pelo qual protegem o substrato da corrosão. Existem três mecanismos de proteção que podem ser classificados como:

- Efeito barreira;
- Passivação da superfície do substrato (efeito inibidor);
- Proteção sacrificial (efeito galvânico).

Efeito barreira

A proteção barreira consiste no atraso ou impedimento do transporte de compostos agressivos para o substrato como líquidos (H_2O), gases (O_2) ou iões (Cl^-), e é assegurado pelo revestimento. Se a nível macroscópico a aparência de uma superfície pintada possa parecer impermeável, o mesmo não acontece a nível molecular, pois aí, o revestimento é permeável a gases eletrólitos, através de difusão e migração destes. Existem diferentes parâmetros que afetam a permeabilidade de um revestimento, tais como, a espessura do filme aplicado, a capacidade de aderência do revestimento ao substrato, o PVC, e ainda o tipo e forma dos pigmentos e cargas utilizados.

O efeito barreira de um revestimento é conseguido através do impedimento da difusão da humidade e do oxigénio através do filme do revestimento. Este efeito é causado pelas partículas lamelares (ver Figura 2.22), que devido à sua forma, aumentam o caminho que as moléculas de água e oxigénio têm que percorrer até chegar ao substrato metálico [Kilpeläinen et al., 2012].

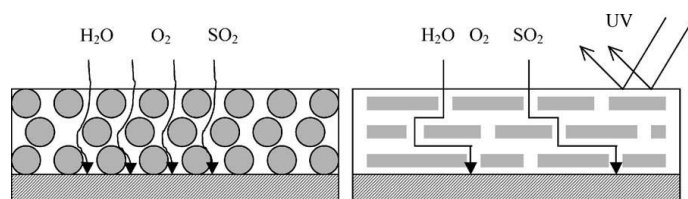


Figura 2.22 – Esquema da difusão de compostos agressivos para o substrato num revestimento com partículas isométricas e lamelares, respetivamente.
Adaptado de [Kalenda et al., 2004].

A proteção barreira pode ser assegurada pela tinta ou revestimento com a utilização na sua formulação de cargas e aditivos anticorrosivos, como por exemplo mica, carbonato de cálcio e fibras de vidro.

Passivação da superfície do substrato

A passivação é definida como a modificação do potencial de um eléctrodo no sentido de menor atividade, ou seja, menor probabilidade de haver corrosão.

A passivação da superfície do substrato pode ser obtida pela adição de pigmentos anticorrosivos ou inibidores da corrosão na formulação do revestimento [Nogueira, 2008]. Estes vão intervir no processo de corrosão devido à sua atividade química ou electroquímica. As propriedades anticorrosivas dos pigmentos são diretamente influenciadas pelo seu tamanho, forma, composição química e tratamento superficial [Heydarpour et al., 2014].

Os pigmentos anticorrosivos podem ser divididos em 2 tipos:

- Pigmentos Ativos;
- Pigmentos Passivos.

Os pigmentos que intervêm no processo de corrosão devido à sua atividade química e interferência na atividade eletroquímica garantem a passivação da superfície metálica e previnem a formação da corrosão por formação de uma camada protetora. Estes pigmentos são denominados de pigmentos ativos [Jones, 2005].

Os pigmentos que conferem proteção física são quimicamente inertes e são chamados de pigmentos passivos.

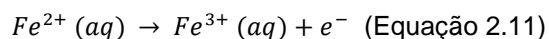
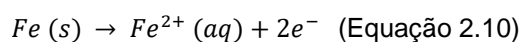
Os pigmentos ativos intervêm diretamente no processo da corrosão sendo aplicados diretamente na superfície a proteger, já os pigmentos passivos podem ser utilizados em qualquer fase de um esquema de pintura [Nogueira, 2008].

Os pigmentos atuam ao nível da reação catódica, de diferentes formas. Uma delas é através do consumo dos eletrões gerados na reação anódica e a outra forma é através da neutralização de substâncias que estimulem a corrosão, tais como, compostos ácidos, cloretos ou sulfatos. Existe ainda uma outra forma, através da formação de um filme muito fino, que vai impedir a passagem de iões metálicos. Neste tipo de método de proteção, os pigmentos terminam a reação anódica [Sander et al, 2010].

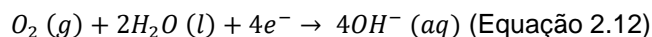
Os pigmentos de fosfato de zinco começaram a ser mais utilizados devido aos perigos relacionados com o uso de pigmentos anticorrosivos de crômio e chumbo [Veselý et al, 2009]. Contudo, estes pigmentos de fosfato de zinco não tinham a mesma eficiência quando comparados com os pigmentos de crômio e chumbo, e isto poderá ser devido à sua baixa solubilidade [Heydarpour et al, 2014]. Surgiram, assim, pigmentos de ortofosfato de zinco modificados. Estes pigmentos precisam de determinadas condições para que tenham a sua atividade anticorrosiva. O ligante usado deve conter grupos carboxilos para assegurar a reação entre o pigmento e a cadeia polimérica, havendo então a formação de um complexo inibidor [Veselý et al, 2014].

Pensa-se que o ortofosfato de zinco protege o substrato devido ao desenvolvimento de uma camada de óxido com um determinado grau de cristalinidade. O mecanismo de ação pode ser dividido nos seguintes passos [Romagnoli; Vetere, 1995]:

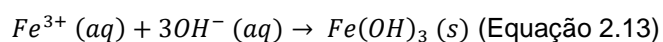
- Oxidação (Equação 2.10, 2.11):



- Redução (Equação 2.12):



- Precipitação (Equação 2.13, 2.14):



A presença do ortofosfato de zinco origina uma camada oxidativa de proteção, isto acontece, devido à presença do ião fosfato, contudo a espessura desta camada está dependente da solubilidade do fosfato presente [Romagnoli; Vetere, 1995].

A atividade anticorrosiva pode ser potenciada com a modificação do pigmento, com adição de outros grupos funcionais, com diferentes aniões ou através de tratamentos superficiais. Isto leva a que existam vários tipos de pigmentos, baseados em ortofosfatos, como se pode ver na Tabela 2.9 [Veselý et al, 2014].

Tabela 2.9 – Pigmentos anticorrosivos, baseados em ortofosfato.

Pigmento	Modificação
Fosfatos de zinco e alumínio	Com fosfato de alumínio
Fosfato de zinco básico	Com compostos orgânicos tratados
	Com molibdato de zinco ou cálcio
	Com fosfato de cálcio
	Com fosfato de potássio
	Com fosfato de bário
	Com fosfato de alumínio e molibdato de zinco
	Com compostos inorgânicos tratados
Fosfatos sem zinco	Por alteração do catião: fosfato de cálcio e/ou fosfato de estrôncio
Fosfosilicatos de zinco	Com silicato de cálcio e fosfato de estrôncio
	Com fosfato de bário
	Com carbonato de cálcio
Fosfosilicatos sem zinco	Por alteração do catião: fosfosilicato de cálcio
	Com fosfato de bário
	Com fosfato de estrôncio

Os fosfatos de zinco e alumínio possuem melhores propriedades anticorrosivas em relação ao fosfato de zinco e cromato de zinco. Os pigmentos que têm na sua composição molibdatos possuem em geral melhor desempenho ao nível da prevenção da corrosão, quando comparados com fosfato de zinco e cromato de zinco [Heydarpour et al., 2014].

Proteção sacrificial

A proteção sacrificial, ou proteção catódica, é o método de proteção mais usado em substratos de ferro e tem como base o potencial eletroquímico dos diferentes metais, por exemplo, o zinco e o ferro. Para a proteção do ferro por meio de revestimentos usa-se normalmente um primário de zinco, pois este metal tem um potencial eletroquímico inferior ao do ferro, como é possível observar pela Tabela 2.8, e, assim, vai ser oxidado primeiro atrasando a corrosão do substrato [Sorensen, 2009].

3. Condições experimentais

O desempenho de uma tinta está relacionado com a sua qualidade e com os requisitos pretendidos na sua aplicação. Desta forma, após a produção da tinta, esta é submetida a vários testes com o objetivo de determinar as suas propriedades, de modo a avaliar o seu desempenho.

A caracterização das tintas pode dividir-se na determinação de propriedades do produto tal qual e de propriedades do produto aplicado.

Os métodos experimentais que a seguir se descrevem foram desenvolvidos pela Resiquímica e têm por base normas existentes, sendo estes de aplicação corrente no Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação.

3.1. Produção de um esmalte sintético

Para a produção de um esmalte sintético, procede-se à pesagem e mistura manual, do ligante, dispersante e espessante, pigmentos e algum solvente, para ajudar durante a dispersão. Esta mistura é então colocada no moinho para se proceder à dispersão. Para que esta ocorra de uma maneira eficiente, a viscosidade da mistura tem de ser ajustada.

O moinho, representado na Figura 3.1, possui uma camisa de refrigeração que ajuda a manter a mistura a uma temperatura próxima da temperatura ambiente, prevenindo assim uma possível gelificação do esmalte.



Figura 3.1 – Moinho de bolas.

Após cerca de 15 minutos de dispersão, coloca-se um pouco desta mistura num finorímetro, que nos ajuda a perceber se os pigmentos já se encontram ou não dispersos. Em caso negativo, tenta-se a dispersão da mistura durante mais 15 minutos, repetindo o procedimento para verificar a dispersão correta dos pigmentos. Em caso positivo, a mistura é retirada do moinho, e procede-se à adição dos restantes solventes, secantes e anti pele, sob agitação, no homogeneizador.

Antes de qualquer teste, o esmalte repousa 48 horas, para que ocorra a siccatura deste.

3.2. Propriedades do produto tal qual

De modo a avaliar as propriedades do produto tal qual, este é testado após o seu fabrico. No caso de esmaltes industriais, determina-se o resíduo sólido, a densidade a 23°C e o comportamento reológico, através da viscosidade Stormer. É feita também a estabilidade à armazenagem, no qual se determina a viscosidade Stormer e a sinerese do esmalte no final do tempo de armazenagem.

No caso de se fazer a caracterização de uma tinta de mercado, onde a sua formulação é desconhecida, faz-se ainda a determinação do teor em orgânicos e do teor em carbonatos.

3.2.1. Resíduo Sólido

Este método consiste na determinação da quantidade total de componentes sólidos presentes na formulação da tinta, sendo realizado de acordo com a norma de referência NP EN ISO 3251:2009. O resíduo sólido é determinado através da pesagem de 1,5 a 2 grama de tinta em cápsulas de metal previamente secas, tendo o cuidado de espalhar uniformemente a amostra em cada cápsula. As cápsulas são então colocadas numa estufa a 125°C durante uma hora, no caso de a tinta ser um esmalte sintético. Após este período, as cápsulas são colocadas no exsiccador para que atinjam a temperatura ambiente e, de seguida, serem pesadas. O resíduo sólido é obtido através da Equação 3.1:

$$RS (\%) = \frac{P_2 - P_0}{P_1} \times 100 \text{ (Equação 3.1)}$$

Onde P_0 corresponde ao peso da cápsula vazia (g), P_1 ao peso da amostra de tinta (g) e P_2 ao peso da cápsula com a amostra após secagem na estufa (g).

De referir que este método é feito em triplicado para cada tinta, no qual a média das 3 medições será o valor mais fidedigno do RS da mesma.

3.2.2. Viscosidade de *Stormer*

A viscosidade de *Stormer*, determinada num viscosímetro de *Stormer* (ver Figura 3.2), representa a viscosidade de um material através da medição da massa que é necessária para manter uma haste mergulhada no material em rotação a 200 rpm. A sua determinação é realizada de acordo com a norma de referência NP 234:1995.



Figura 3.2 - Viscosímetro *Stormer*.

O valor obtido vem expresso em Unidade de *Krebs* (KU), sendo necessária a multiplicação do valor por um fator de correcção.

3.2.3. Densidade

A densidade de uma tinta é efectuada com um picnómetro de aço inoxidável de volume conhecido (ver Figura 3.3), segundo a norma de referência NP ISO 2811 – 1:1999. Enche-se o picnómetro com a tinta a analisar, evitando a formação de bolhas de ar para que não existam espaços vazios no seu interior. Após a colocação da tampa, a tinta tem de ser visível no seu orifício, para garantir que todo o volume do picnómetro está preenchido. O excesso de tinta que saiu pelo orifício deve ser removido.



Figura 3.3 - Picnómetro de 100 mL.

A densidade é, então, calculada através da equação 3.2:

$$d = \frac{P_c - P_v}{V} \text{ (Equação 3.2)}$$

Onde P_c corresponde ao peso do picnómetro cheio de amostra a testar (g), P_v ao peso do picnómetro vazio (g) e V ao volume do picnómetro (mL).

3.2.4. Teor em orgânicos e carbonatos

Este método é aplicado quando se pretende saber a quantidade de orgânicos (ligante) e a quantidade de carbonatos (cargas, normalmente carbonato de cálcio).

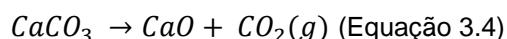
Num cadinho de porcelana é adicionado cerca de 1 grama da tinta a analisar. Numa primeira fase, os cadinhos com a amostra de tinta são colocados numa estufa a 125°C durante 3 horas, no caso de a tinta ser de base solvente, e, após este período, é obtido o valor de resíduo sólido presente. O valor obtido é teoricamente mais alto quando comparado com o valor obtido pelo método descrito em 3.1.1, isto deve-se à maior superfície disponível nas cápsulas de metal, que ajuda a promover a evaporação mais rápida do solvente.

O passo seguinte tem como objetivo a determinação do teor em orgânicos, e consiste em colocar os cadinhos numa mufla, durante 6 horas, a uma temperatura de 450°C. A esta temperatura existe a quebra das ligações covalentes das cadeias poliméricas do ligante, ocorrendo a decomposição em compostos mais pequenos e voláteis, levando a uma perda de massa que permite a quantificação do ligante. A diferença de massas entre este passo e o passo de determinação do resíduo sólido conduz ao teor em orgânicos nessa amostra, representada na Equação 3.3:

$$TO (\%) = \frac{P_2 - P_3}{P_1} \times 100 \text{ (Equação 3.3)}$$

Em que P_3 corresponde ao peso do cadinho após 6 horas a 450°C.

Para determinar o teor em carbonatos, os cadinhos são colocados numa mufla a 950°C durante 6 horas. Neste tempo, o carbonato de cálcio existente será calcinado como é demonstrado na Equação 3.4:



Devido à perda de massa correspondente ao dióxido de carbono, e de acordo com a estequiometria da reação anterior: $M(\text{CaCO}_3)/M(\text{CO}_2) = 2,27$, é então possível calcular o teor em carbonatos usando a fórmula apresentada na Equação 3.5:

$$TC(\%) = \frac{P_3 - P_4}{P_1} \times 2,27 \times 100 \text{ (Equação 3.5)}$$

Onde P_4 corresponde ao peso do cadinho após 6 horas a 950°C.

3.1.5 Estabilidade à armazenagem

Este método tem como objetivo avaliar a estabilidade de revestimentos, quando sujeitos a armazenagem a uma temperatura de 50°C, e é feito de acordo com a norma ASTM D 1849-80:1987. Este método de ensaio simula algumas alterações que poderão ocorrer durante a armazenagem à temperatura de 23°C, num período de 6 a 12 meses.

Num copo é colocado a tinta em estudo, e após 24 horas na sala de temperatura e humidade controladas, e é feita a medição da viscosidade Stormer. Este copo é então fechado, e colocado na estufa a 50°C, durante 28 dias. Passados 28 dias, retira-se o copo da estufa e mantém-se 24 horas na sala de temperatura e climatizada. Ao abrir o copo verificar a existência de sinérese, homogeneizar a amostra e medir novamente a viscosidade de Stormer.

3.3. Propriedades do produto aplicado

Os revestimentos são submetidos a vários métodos de ensaio para determinar as suas características após aplicação. Em geral, são determinadas as seguintes propriedades: lacagem, parâmetros $L^*a^*b^*$, brilho especular, razão de contraste e espessura de filme seco. Para esmaltes de base solvente são ainda determinados: tempos de secagem, dureza pendular König, aderência, resistência química, ao choque e ao embutimento e envelhecimento em QUV. Para o caso específico de esmaltes anticorrosivos é imperativo determinar a resistência ao nevoeiro salino.

3.2.1 Lacagem

A lacagem de um revestimento é a capacidade que este tem de nivelar quaisquer irregularidades que possam surgir aquando da sua aplicação. Esta capacidade é determinada 24 horas após aplicação de um filme com um aplicador em espiral de 100 μm de diâmetro, representado na Figura 3.4, ao avaliar visualmente a existência ou não de irregularidades de superfície, de acordo com a norma de referência ISO 4628/1:1982.



Figura 3.4 - Aplicador em espiral usado na lacagem.

O resultado é dado pela classificação de acordo com a seguinte escala: 0 (sem irregularidades) e 5 (com acentuadas irregularidades).

3.2.2 Parâmetros $L^*a^*b^*$

Os parâmetros $L^*a^*b^*$ servem para determinar a cor de um revestimento. Quando a radiação incide num filme de um determinado revestimento são passíveis de acontecer três fenómenos:

- reflexão (especular ou difusa);
- absorção (permite a determinação da cor);
- transmissão (permite a determinação da opacidade).

Se for tido em conta o espectro da luz visível, de 380 a 780nm, um revestimento branco reflete a totalidade do espectro, ao contrário de um revestimento preto, que absorve a totalidade do espectro.

Assim, a cor é o resultado de três aspetos: reflexão/absorção/transmissão do revestimento, tipo de iluminante e resposta do olho do observador. Com a alteração de apenas um deles, a cor observada irá ser outra.

O sistema de cor CIE (*Comission Internationale d'Éclairage*) é baseado em descrições matemáticas dos seguintes aspetos:

- fontes de radiação, especificadas pela sua distribuição de energias;
- objetos, especificados pelo espectro de transmitância;
- observador, especificado pelas tabelas *standard* do observador humano.

Para a análise de cor, a luz refletida ou transmitida é medida com um espectrofotômetro, representado na Figura 3.5



Figura 3.5 – Espectrofotômetro UV-Vis.

. Este é constituído por uma fonte de luz (lâmpadas incandescentes ou tubos de flash de xénon filtradas) para simular os iluminantes. A luz espectral é recebida num detetor, amplificada, digitalizada e transmitida a um computador [Goldschmidt; Streitberger, 2007].

O sistema CIEL*a*b* fornece uma representação precisa de todas as cores, através da medição dos valores numéricos L*a*b*, que são representados num sistema tridimensional, como se demonstra na Figura 3.6.

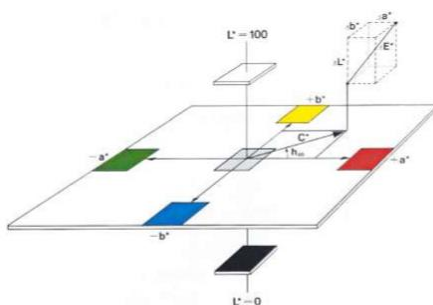


Figura 3.6 – Sistema CIELab.
Adaptado de *BASF Handbook*.

As direções positivas e negativas dos eixos horizontais a* e b* indicam a gama de cor vermelha/verde e amarela/azul, correspondentemente. O eixo L* traduz a variação da luminosidade no sistema de cor. O parâmetro h (*hue*) diz respeito à cor, enquanto C* corresponde ao tom e ΔE é a variação de cor.

Experimentalmente, os parâmetros L*a*b* são determinados 24 horas após a aplicação de um filme de 300 μm de espessura húmido numa placa de vidro, utilizando o espectofotômetro anteriormente descrito, de acordo com a norma de referência ISO 7724-1:1984, ISO 7724-2:1984 e ISO 7724-3:1984.

O resultado é dado pela média das leituras efetuadas e expresso em unidades arbitrárias (u.a.).

3.2.3 Brilho especular

O brilho especular é o valor correspondente à luz que é refletida pela superfície de um revestimento ao fazer incidir uma luz com um determinado ângulo. Esta reflexão depende da uniformidade da superfície e do índice de refração do polímero que compõe o revestimento.

O brilho especular de um revestimento é calculado com um medidor de brilho, representado na Figura 3.7, que efetua a medição a diferentes ângulos de incidência do feixe de luz: 20°, 60° e 85°.

Para um esmalte anticorrosivo os valores mais importantes são os obtidos quando a medição é feita a um ângulo de 20 e 60°.



Figura 3.7 – Aparelho de medição de brilho.

Experimentalmente, o brilho é determinado 24 horas após a aplicação de um filme de 300 μm de espessura húmido numa placa de vidro, utilizando aparelho anteriormente descrito, de acordo com a norma de referência NP EN ISO 2813:2001.

O resultado é dado pela média das leituras efetuadas e expresso em unidades de brilho (u.b.).

3.2.4 Razão de contraste e espessura de filme seco

Neste método de ensaio, é aplicado um filme de 100 μm de espessura húmido sobre uma carta de contraste, representada na Figura 3.8. Após 24 horas de secagem, recorre-se ao espectrofotómetro, anteriormente apresentado na Figura 3.4, para obter a razão de contraste, de acordo com a norma de referência NP 4407:2001.



Figura 3.8 - Carta de contraste.

A razão de contraste consiste no quociente entre a luz refletida na zona preta e na zona branca da carta de contraste, e é uma das características do poder de cobertura de um revestimento. No sistema CIE, a razão de contraste é medida através do parâmetro L^* (luminosidade). Se toda a luz for absorvida antes de chegar ao substrato, este encontra-se oculto e o revestimento é definido como opaco. Se a luz for maioritariamente refletida, o filme é branco e a cobertura dá-se por reflexões e refrações internas múltiplas, e o revestimento é definido como translúcido.

O ligante não tem contribuição considerável para o poder de cobertura o ligante. Tal deve-se ao facto de que não absorve nem dispersa luz. As cargas, devido ao seu baixo índice de refração, contribuem menos para a opacidade quando comparadas com os pigmentos. Os pigmentos brancos, devido ao seu índice de refração, não absorvem luz, sendo então a sua contribuição a dispersão da luz, e esta é maior quanto maior for a diferença entre o índice de refração do pigmento e do seu redor.

Neste método de ensaio, é também calculado, a espessura de filme seco do filme anteriormente aplicado, utilizando o aparelho representado na Figura 3.9.

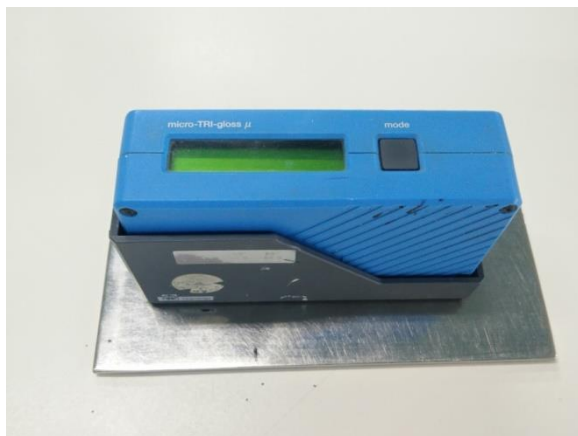


Figura 3.9 – Aparelho de medição de espessura.

Quanto maior o teor em cargas e pigmentos, maior será a espessura do filme.

Os resultados são apresentados em percentagem (%) para a razão de contraste e em micrómetros (μm) para a espessura do filme seco.

3.2.5 Dureza pendular König

A dureza é uma propriedade mecânica que é evidenciada na resistência contra pressões e fricções. O resultado destas pode ser deformações, fraturas ou outras alterações irreversíveis que deterioram o revestimento.

Para a determinação da dureza é utilizado um pêndulo de König, representado na Figura 3.10.

Este aparelho consiste num pêndulo, de ca. 200 g, para o suporte de duas bolas de ágata (mistura de diversas espécies de dióxido de silício). O pêndulo é colocado sob o revestimento, por contato das bolas de ágata, sendo este depois largado e são medidas as oscilações por ele sofridas.

A dureza pendular, em segundos, é dada pela multiplicação do número de oscilações obtidas quando a amplitude do pêndulo diminui de 6 para 3° pelo fator de 1,4, que corresponde ao tempo de cada oscilação.

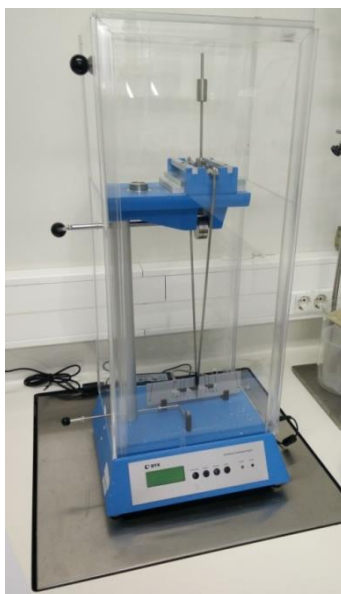


Figura 3.10 – Aparelho de medição da dureza.

Para este método de ensaio, aplica-se um filme de 100 μm de espessura húmida do revestimento numa placa de vidro, de acordo com a norma de referência ISO 1522:2006. As medições são então feitas após 24, 48 e 72 horas de secagem, bem como após 7 e 14 dias. O resultado obtido é apresentado em segundos (s).

3.2.6 Tempo de secagem

O tempo que um revestimento demora a secar é um ponto fulcral tanto para aplicações industriais, devido a possíveis constrangimentos no processo, bem como aplicações domésticas no caso de posteriores repinturas.

O tempo de secagem pode ser dividido em três passos sequenciais:

- Tempo aberto (momento em que não o filme está suficientemente seco e já não ocorre transferência para um dedo limpo);
- Tempo de secagem superficial (momento no qual o filme está seco superficialmente e que quando é exercida pressão sobre a superfície deste já não é visível qualquer marca);
- Tempo de secagem em profundidade (momento em que o filme está totalmente seco, e não apresenta defeito de superfície).

Ao tato (segundo a norma de referência ASTM D1640-03:2003):

Para este método de ensaio, é aplicado um filme de 100 μm de espessura húmida sobre uma placa de vidro.

A determinação do tempo aberto corresponde à não transferência de revestimento quando se coloca a ponta do dedo sobre o filme aplicado, sem exercer pressão, e de seguida se coloca o dedo sobre uma placa de vidro desengordurada.

A determinação do tempo de secagem superficial, é obtido quando não é visível marca do dedo polegar, quando se coloca o dedo polegar sobre o filme e o indicador por baixo e se aplica pressão máxima. O tempo de secagem em profundidade, é obtido quando não é visível qualquer defeito de superfície, após exercer pressão máxima e distorção rotacional sobre um ângulo de 90°.

No secatómetro (segundo a norma de referência ASTM D 5895-03:2008):

Para este método de ensaio, é aplicado um filme de 90 μm de espessura húmida sobre uma placa de vidro. A determinação do tempo aberto corresponde ao ponto de transição da ausência de risco para um risco largo e contínuo, como se pode ver na figura. A determinação do tempo de secagem superficial corresponde ao ponto de transição de um risco tracejado para um risco contínuo. O tempo de secagem em profundidade corresponde ao ponto onde termina o traço contínuo. Os resultados são expressos em horas (h).

3.2.7 Aderência em seco

A determinação da aderência em seco é um método de determinação da resistência de um revestimento à separação de um substrato, quando é exercido um corte num determinado ângulo. Este método indica se o revestimento adere devidamente ao substrato onde foi aplicado. Na Figura 3.11 encontra-se representado o material necessário para a determinação da aderência de um revestimento.



Figura 3.11 – Equipamento para determinação da aderência.

Este método de ensaio é de acordo com a norma de referência NP EN ISO 2409:1995. Para o caso específico de esmaltes de base solvente, é aplicado à trincha sobre uma placa de ferro um filme de revestimento. Após 14 dias de secagem, efetuam-se os cortes cruzados, utilizando a cabeça de corte adequado ao revestimento. Aplica-se a fita adesiva sobre os cortes, remove-se com um movimento rápido e contínuo, e observam-se os danos causados.

O resultado final é dado de acordo com uma escala de 0 (valor ótimo) e 5 (valor péssimo).

3.2.8 Resistência ao choque

A resistência ao choque de um revestimento está relacionada com a elasticidade e qualidade deste, e pode também ser indicador do tempo de vida do revestimento. O equipamento usado para este ensaio encontra-se representado na Figura 3.12.



Figura 3.12 – Aparelho para determinação de resistência ao choque.

Este método de ensaio é de acordo com a norma de referência NP EN ISO 6272:1996. Para o caso específico de esmaltes de base solvente, é aplicado à trincha sobre uma placa de ferro um filme de revestimento, com uma espessura seca de no mínimo 100 μm . Após 14 dias de secagem esta placa de ferro é colocada na base do aparelho, com a face revestida voltada para cima. O peso é então largado a uma determinada altura, inicialmente, a meio da escala, sendo esta depois, consoante o efeito do impacto do peso. A resistência direta ao choque é dada pela altura máxima para a qual não se verifica rutura do revestimento. A resistência inversa ao choque é determinada da forma anteriormente descrita, mas com a face revestida voltada para baixo. O resultado final é expresso em centímetros (cm).

3.2.9 Resistência ao embutimento

A resistência ao embutimento é um método de teste do alongamento e capacidade de deformação de um revestimento, fornecendo indicação sobre a durabilidade deste.

Este método de ensaio é realizado de acordo com a norma de referência NP EN ISO 1520:1998. Para o caso específico de esmaltes de base solvente, é aplicado à trincha sobre uma placa de ferro um filme de revestimento, com uma espessura seca de no mínimo 100 μm . Este método é efetuado usando um aparelho que exerce uma força na direção da face revestida da placa de ferro, até que o revestimento mostre sinais de deformação, e que está representado na Figura 3.13.



Figura 3.13 – Aparelho para determinação de resistência ao embutimento

O resultado final é expresso em milímetros (mm), e corresponde à profundidade à qual foi observada a fissuração do revestimento.

3.2.10 Resistência química

A resistência química é a capacidade de um filme de um determinado revestimento não sofrer alterações quando há o ataque por diversas substâncias, tais como acetona, gasolina ou água a ferver.

Este método de ensaio é de acordo com a norma de referência NP EN ISO 2812-1:1999. Sobre uma placa de vidro, é aplicado um filme de 100 μm de espessura húmida. Após 14 dias de secagem, e utilizando bolas de algodão são então aplicados os contaminantes a testar. A resistência é avaliada, após 24 horas de exposição, ao observar visualmente qualquer alteração de superfície que tenha ocorrido.

O resultado é dado de acordo com uma escala de 0 (valor ótimo) a 5 (valor péssimo), para cada contaminante.

3.2.11 Resistência ao nevoeiro salino

A resistência ao nevoeiro salino é um método de ensaio utilizado para determinar a resistência à corrosão de revestimentos aplicados em superfícies metálicas. É um método acelerado em que há um ataque corrosivo ao revestimento para determinar se este é ou não capaz de proteger o substrato. A câmara de nevoeiro salino utilizada está representada na Figura 3.14.

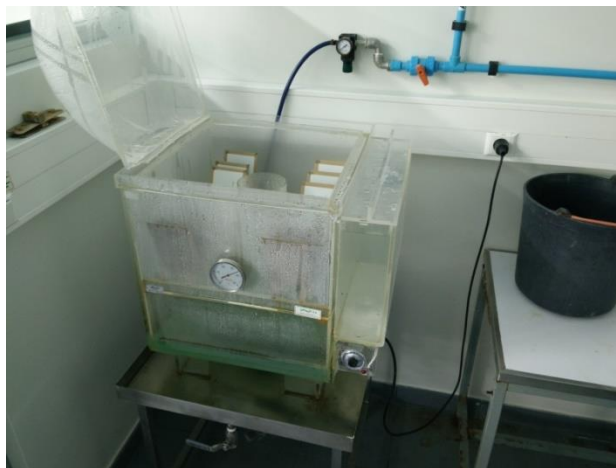


Figura 3.14 – Aparelho para a determinação do nevoeiro salino.

Este método de ensaio é de acordo com a norma de referência NP EN ISO 7253:1999. Sobre uma placa de vidro, é aplicado um filme de 100 μm de espessura húmida. Após 14 dias de secagem, é feito um corte numa das zonas da placa, e esta é então exposta ao nevoeiro salino, dentro de uma câmara. Efetuam-se avaliações na zona da placa com e sem corte, após 1, 2, 3, 7 e 14 dias de exposição.

O resultado é expresso de acordo com a escala de 0 (valor ótimo) a 5 (valor péssimo), para cada um dos dias e para cada uma das zonas (com e sem corte).

3.2.12 Envelhecimento no escuro à temperatura ambiente e na estufa

Este método tem como objetivo avaliar o envelhecimento de um revestimento em local escuro e à temperatura ambiente, assim como na estufa. São aplicados filmes com uma espessura húmida de 300 μm , sobre uma placa de vidro, que secam 24 horas na sala de temperatura e humidade controlada. Após este período, é medido o brilho e os valores L^*a^*b . Um dos filmes é colocado numa estufa a 60°C, durante 6 dias e, para este, mede-se os valores de brilho e de variação de cor (Δb e ΔE) após 3 e 6 dias. O outro filme é colocado numa gaveta isenta de claridade, durante 360 dias, medem-se os valores de brilho e de variação de cor (Δb e ΔE) após 30, 60, 90, 180 e 360 dias. Os resultados finais são dados pelas leituras efectuadas para o brilho, a variação de cor (ΔE) e o amarelecimento (Δb), ao fim de 3 e 6 dias de envelhecimento na estufa, bem como ao fim de 30, 60, 90, 180 e 360 dias de envelhecimento à temperatura ambiente, expressos em unidades de brilho (u.b.) e unidades arbitrárias (u.a.), respetivamente.

3.2.13 Envelhecimento artificial acelerado em QUV

O envelhecimento artificial em câmara de QUV é um método de envelhecimento rápido que reproduz os danos causados pela luz solar e condensação. A câmara de QUV, representada na Figura 3.15, simula o exterior, ao alternar ciclos de luz solar e de condensação a temperaturas elevadas e controladas. Estimula o efeito da luz solar ao usar lâmpadas UV fluorescentes e simula condensação por condensação de humidade.

Este método de ensaio é realizado de acordo com a norma de referência NP ISO 11507:1999. Sobre uma placa de alumínio é aplicado um filme de 300 μm . Após 14 dias de secagem, são medidos os parâmetros $L^*a^*b^*$ iniciais, assim como o brilho especular, e a placa é colocada na câmara de QUV. As alterações são registadas após 672 horas (28 dias).



Figura 3.15 – Câmara de envelhecimento artificial QUV.

Os resultados finais são dados por:

- leituras para o amarelecimento (Δb) e variação de cor (ΔE), expressas em unidades arbitrárias (u.a.);
- pela médias das leituras efetuadas para o brilho especular, expresso em unidades de brilho (u.b.);
- pela classificação das alterações da superfície (fissuras, crateras ou enrugamento), numa escala de 0 (valor ótimo) a 5 (valor péssimo).

4. Apresentação e discussão dos resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais que foram obtidos durante a realização do presente trabalho. Estes estão divididos em quatro partes de modo a simplificar a apresentação e discussão dos mesmos. De referir que o objetivo principal do trabalho foi o desenvolvimento de uma formulação de um esmalte sintético com propriedades anticorrosivas.

A primeira parte do trabalho consistiu na caracterização de um esmalte sintético do mercado. Na segunda parte foi desenvolvida uma formulação base com vista à produção e caracterização do esmalte que daí resultaria, tendo sido feita, posteriormente, uma otimização do sistema de secagem do mesmo, bem como um estudo da influência do ligante usado na formulação. Na terceira parte foi feito o estudo do efeito de pigmentos e aditivos anticorrosivos. Na quarta e última parte do trabalho foram selecionadas as formulações dos esmaltes com melhor desempenho e comparados com o esmalte sintético do mercado, de forma a aferir o nível de qualidade dos revestimentos formulados.

4.1. Caracterização de um esmalte sintético anticorrosivo do mercado

No desenvolvimento de novas formulações é necessário haver um estudo prévio dos produtos existentes no mercado, com o intuito de definir o desempenho mínimo que os produtos a desenvolver deverão ter. Este estudo pode levar ao desenvolvimento de produtos com um nível de competitividade considerável, de acordo com os requisitos pretendidos na sua aplicação.

Por essa razão, a primeira parte do trabalho experimental consistiu na caracterização de um esmalte sintético anticorrosivo de alto brilho do mercado, considerado um produto de elevado desempenho.

Os resultados obtidos na caracterização do esmalte do mercado, relativamente às propriedades do produto tal qual, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades do produto tal qual (produto de mercado).

Característica	Produto de Mercado
Resíduo sólido (%)	65,4
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	89,5
Densidade (g/cm ³)	1,105
Teor em orgânicos (%)	47,1
Teor em carbonatos (%)	0,5
COV's (g/L)	<499
Estabilidade à armazenagem (28 dias a 50°C)	
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	92,2
Sinerese (mm)	2

Num esmalte sintético anticorrosivo pretende-se que o filme originado, após a secagem, seja fechado, isto é, não seja poroso, para a proteção do substrato ser máxima. Para isso, é necessário que este tipo de tintas apresente um valor de PVC entre os 10% e os 20%, onde a quantidade de ligante é elevada. Embora não seja possível calcular o valor exato do PVC do esmalte caracterizado, com o valor do RS e do TO consegue-se ter uma ideia do PVC em questão.

Analisando as propriedades do produto tal qual, o valor de TC (teor em carbonatos) é muito baixo e pode ser desprezável, pelo que o esmalte parece não apresentar na sua constituição cargas. O valor de TO representa a quantidade de ligante (resina sólida) e o valor de RS a quantidade de componentes sólidos da resina. É possível estimar, assim, a quantidade de pigmento que o esmalte contém, fazendo a diferença entre o RS e o TO. A quantidade de pigmento do esmalte é, aproximadamente, 18%. O valor é muito inferior à quantidade de ligante, 47%, o que indica que o PVC da tinta é baixo, visto que o teor de ligante é inversamente proporcional ao valor de PVC.

Na maioria das vezes, uma tinta não é usada logo após o seu fabrico ficando armazenada durante um determinado período de tempo na embalagem e, como tal, é necessário que as suas propriedades se mantenham estáveis durante esse período. Para que seja considerável estável, a tinta não pode apresentar variações superiores a 20% na viscosidade de *Stormer*, segundo o método da estabilidade à armazenagem, que está de acordo com a normal ASTM 1849-80:1987. O esmalte do mercado apresenta uma variação de 3%, pelo que é considerado estável.

O esmalte do mercado caracterizado apresenta uma boa aplicabilidade. O objetivo deste método consiste em avaliar as características da aplicabilidade de um revestimento sobre um substrato, no caso metálico, como por exemplo, a formação de bolhas e a facilidade de espalhamento. O resultado final é classificado em boa, razoável ou má. Este método é realizado de acordo com a Norma de referência NP 1886:1982. Para além de apresentar boa aplicabilidade, em relação ao aspeto de aplicação este não apresenta microespumas, cobertura, aspeto casca de laranja e bolhas de ar.

A lacagem está relacionada com a capacidade da tinta originar um bom nivelamento. Para isso, é aplicado um filme com um aplicador em espiral, neste caso de 100 µm. Após a sua secagem, é avaliado o aspeto da aplicação relativa ao nivelamento do filme aplicado, ou seja, a capacidade desta para eliminar de forma natural irregularidades na superfície.

Esta avaliação é feita, segundo a norma de referência ISO 4628/1:1982, numa escala de 0 a 5 sendo que 0 corresponde ao valor ótimo (sem nivelamento) e 5 ao valor péssimo (nivelamento acentuado). O esmalte do mercado apresenta uma lacagem quase perfeita.

Os resultados obtidos na caracterização do esmalte do mercado, relativamente às propriedades gerais do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Propriedades gerais do produto aplicado (produto de mercado).

Característica	Produto de Mercado
Aplicabilidade	Boa
Aspeto da aplicação ¹	
Microespumas	0
Cobertura	0
Casca de laranja	0
Bolhas de ar	0
Lacagem ¹	0-1
Parâmetros CIELab	
L	94,95
a	-1,19
b	5,48
Brilho (u.b.)	
< 20°	54,1
< 60°	82,1
Razão de contraste (%)	93,42
Espessura filme seco (µm)	25
Tempo de secagem/Tato (h)	
Aberto	1,0
Superficial	5,0
Profundidade	6,0
Tempo de secagem/Secatômetro (h)	
Aberto	1,0
Superficial	2,5
Profundidade	3,5
Dureza Pendular König (s)	
1d	29
2d	33
3d	36
7d	42
14d	45
Aderência em seco ¹	
1d Ferro	1-2
7d Ferro	4
14d Ferro	4

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Esta avaliação é feita, segundo a norma de referência ISO 4628/1:1982, numa escala de 0 a 5 sendo que 0 corresponde ao valor ótimo (sem nivelamento) e 5 ao valor péssimo (nivelamento acentuado). O esmalte do mercado apresenta uma lacagem quase perfeita.

O sistema CIELab permite uma representação precisa de todas as cores, através da medição dos valores numéricos $L^*a^*b^*$ (parâmetros), representados num sistema tridimensional. Estes parâmetros são medidos com um espectrofotómetro. De acordo com as normas de referência ISO 7724 – 1/2/3:1984 e com o sistema CIELab, representado na figura 3.5., o esmalte do mercado é um esmalte branco por apresentar um valor de L^* de 94,95, muito perto do valor de 100.

O brilho especular diz respeito à luz que é reflectida de um revestimento ao fazer incidir uma luz com um determinado ângulo. Os ângulos usados para caracterizar o brilho são de 20°, 60° e 85°. Como o esmalte do mercado não parece apresentar cargas, devido ao valor de TC, e ser de alto brilho é de esperar que apresente valores altos em cada ângulo. De acordo com a norma NP EN ISO 2813:2001, os valores de brilho para os ângulos de 20° e 60° são usados para caracterizar revestimentos de alto brilho. O ângulo de 20°, que usa um recetor de menor abertura, pretende dar uma melhor diferenciação entre revestimentos de elevado brilho, para revestimentos com um brilho especular superior a 70 unidades no ângulo de 60°. Visto que o esmalte do mercado apresenta um brilho de 82,1 no ângulo de 60°, este é considerado de alto brilho.

A razão de contraste é uma das características do poder de cobertura de um revestimento, e consiste no quociente entre a luz refletida na zona preta e na zona branca, numa carta de contraste. O poder de cobertura traduz-se na taxa de espalhamento à qual a opacidade do filme é suficiente para cobrir completamente a carta de contraste, ou seja, apresentar uma razão de contraste de 98%. O poder de cobertura é uma propriedade da tinta e não do filme de revestimento [Goldschmidt; Streitberger, 2007]. Como o esmalte do mercado apresenta, aproximadamente, uma razão de contraste de 93,4%, este possui uma boa opacidade para este tipo de revestimentos. Este facto pode dever-se ao dióxido de titânio, pigmento branco presente na formulação de acordo com a ficha de dados de segurança.

O tempo de secagem é uma das características mais importantes em esmaltes sintéticos, como foi anteriormente referido, e é um dos aspectos a ter em conta na caracterização do mesmo. O tempo de secagem pode ser dividido em três passos sequenciais: o tempo aberto, o tempo de secagem superficial e o tempo de secagem em profundidade. O tempo aberto é avaliado no momento em que o filme está totalmente seco e já não ocorre transferência para um dedo limpo. O tempo de secagem superficial é analisado no momento no qual o filme está seco superficialmente e que quando é exercida pressão sobre a superfície deste já não é visível qualquer marca. Por fim, o tempo de secagem em profundidade é determinada no momento em que o filme está totalmente seco e não apresenta defeitos na superfície quando exercida pressão.

Para estudar o tempo de secagem foram usados dois métodos, o tempo de secagem ao tato e o tempo de secagem no secatómetro. O primeiro método consiste na aplicação de um filme de

100 µm de espessura húmida sobre uma placa de vidro e registrar os três passos sequenciais da secagem em horas com a ajuda do dedo. A determinação do tempo aberto corresponde à não transferência de revestimento quando se coloca a ponta do dedo sobre o filme aplicado, sem se exercer pressão, e de seguida se coloca a mesma sobre uma placa de vidro desengordurada. A determinação do tempo de secagem superficial é obtida quando não é visível a marca do dedo polegar no filme, quando se coloca o dedo polegar sobre o filme e o indicador por baixo e se aplica pressão máxima. O tempo de secagem em profundidade neste método é obtido quando não é visível qualquer defeito de superfície, após exercer pressão máxima e distorção rotacional com um ângulo de 90°. Este método foi realizado segundo a norma ASTM D1640-03:2003.

O método do tempo de secagem no secatómetro consiste na aplicação de um filme de 90 µm de espessura húmida sobre uma placa de vidro compatível com o aparelho, o secatómetro, segundo a norma de referência ASTM D 5895-03:2008. A determinação do tempo aberto corresponde ao ponto de transição da ausência de risco para um risco largo e contínuo. A determinação do tempo de secagem superficial corresponde ao ponto de transição de um risco tracejado para um risco contínuo. O tempo de secagem em profundidade é no momento em que termina o traço contínuo.

Analisando os resultados dos tempos de secagem do produto de mercado na Tabela 4.2, podemos observar que os dois métodos apresentam resultados diferentes, exceto no tempo aberto que é igual a uma hora em ambos os métodos. Apesar dos 2 métodos originarem resultados de secagem significativamente diferentes, acabam por se complementar. Desta forma, é importante determinar ambos os métodos na caracterização de esmaltes sintéticos.

Revestimentos como esmaltes sintéticos necessitam de ter um nível de dureza apropriado aos requisitos pretendidos. A dureza é uma propriedade mecânica de um revestimento evidenciada na resistência contra pressões e fricções. O resultado destas acções pode não traduzir-se apenas em deformações, mas também em fraturas ou qualquer outra alteração irreversível que deterioram o revestimento. O produto de mercado apresenta uma dureza muito significativa de 29 segundos, ao fim de 1 dia depois de ser aplicado, e de 45 segundos ao fim de 14 dias. Isto significa que o produto de mercado tem uma cura eficiente, ou seja, a evaporação do solvente e a formação do filme sólido acontecem de forma rápida e eficaz.

A aderência é outra característica muito importante nos esmaltes sintéticos, e é ainda mais importante quando o esmalte tem de possuir propriedades anticorrosivas. A determinação da aderência em seco é um método da determinação de um revestimento à separação de um substrato, quando é exercido um corte num determinado ângulo. Este método indica se o revestimento adere devidamente ao substrato onde foi aplicado. O produto de mercado, ao fim de 14 dias, apresenta um resultado de 4 para a aderência. Este valor não é um bom indicativo,

sendo uma característica que deveria ser confirmada com outros testes, nomeadamente com a determinação da força necessária para “descolar” o revestimento do substrato. A aderência é a única característica que não tem resultados favoráveis no produto de mercado.

Os resultados obtidos na caracterização do esmalte do mercado, relativamente às propriedades mecânicas do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do produto aplicado (produto de mercado).

Característica	Produto de Mercado
Resistência ao choque	
Directa (cm)	>50
Inversa (cm)	15
Espessura filme seco (μm)	97
Resistência ao embutimento (mm)	9,45
Espessura filme seco (μm)	117

A resistência ao choque de um revestimento está relacionada com a elasticidade e qualidade deste, e pode também ser indicador do tempo de vida do revestimento. Este método de ensaio está de acordo com a norma de referência NP EN ISO 6272:1996.

Em relação à resistência direta ao choque, o esmalte do mercado apresenta a resistência máxima dada pelo aparelho utilizado, sendo o máximo 50 cm. Até 50 cm, inclusive, o revestimento não sofre qualquer tipo de rutura. Na resistência inversa ao choque, o esmalte do mercado sofre rutura acima dos 15 cm. Neste método, a resistência direta ao choque é mais importante pois avalia a resistência do revestimento na zona onde é mais suscetível haver rutura devido a um fator externo.

A resistência ao embutimento é um método de teste do alongamento e capacidade de deformação de um revestimento, fornecendo indicação sobre a durabilidade deste.

De acordo com a norma NP EN ISO 1520:1998, a profundidade mínima que um revestimento deste tipo deve ter é de 5 mm, ou seja, até 5 mm o revestimento não pode ter qualquer tipo de fissuração. O produto de mercado apresenta um resultado muito satisfatório, pois só a 9,45 mm é que se começa a observar a fissuração do mesmo.

A resistência química é a capacidade de um filme de um determinado revestimento não sofrer alterações quando há o ataque por diversas substâncias, tais como *white spirit*, xilol, gasolina, gasóleo, etanol, acetona e água a ferver. O resultado é dado de acordo com uma escala de 0 (valor ótimo) a 5 (valor péssimo), para cada contaminante.

Os resultados obtidos na caracterização do esmalte do mercado, relativamente às propriedades de resistência química, nevoeiro salino, envelhecimento no escuro e envelhecimento artificial acelerado do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, respetivamente.

Tabela 4.4 - Resistência química do produto aplicado.

Característica		Produto de Mercado
Resistência química ¹		
White Spirit	Manchamento	0
	Empolamento	0
	Degradação	0
Xilol	Manchamento	0
	Empolamento	5
	Degradação	5
Gasolina	Manchamento	2
	Empolamento	2-3
	Degradação	2
Gasóleo	Manchamento	0-1
	Empolamento	0
	Degradação	0-1
Etanol	Manchamento	2
	Empolamento	0
	Degradação	2
Acetona	Manchamento	0
	Empolamento	5
	Degradação	5
Água a ferver	Manchamento	0
	Empolamento	0
	Degradação	0

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

A resistência química é uma característica importante pois quanto maior for a resistência, maior o número de compostos químicos poderá o revestimento estar em contato direto sem alterar as suas características. Analisando os resultados da resistência química do produto de mercado é possível concluir que os solventes em geral, nomeadamente o xilol e a acetona, afetam de alguma forma o revestimento, quer em termos de manchamento, de empolamento, que é um problema muito relevante relacionado com a aderência do mesmo ao substrato, ou até mesmo de degradação. É possível verificar que o produto de mercado não apresenta resistência química quando está na presença de xilol e acetona.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os resultados referentes ao método do nevoeiro salino do produto de mercado, um método indispensável que é obrigatório ser feito quando se quer estudar e caracterizar revestimentos com propriedades anticorrosivas.

Neste método são analisados alguns problemas que são comuns neste tipo de revestimentos, como a corrosão, o empolamento, o destacamento e o manchamento.

Tabela 4.5 - Resistência ao nevoeiro salino do produto aplicado.

Característica		Produto de Mercado
Resistência ao nevoeiro salino ²		
Espessura filme seco (µm)		120
Zona sujeita a cortes		
Corrosão	1 d	0-1
	2 d	1
	3 d	1
	7 d	1-2
	14 d	2
Empolamento	1 d	0
	2 d	0-1
	3 d	0-1
	7 d	1
	14 d	1
Destacamento	1 d	0
	2 d	0
	3 d	0
	7 d	0
	14 d	0
Alteração Cor/Manchamento	1 d	0
	2 d	0
	3 d	0
	7 d	0
	14 d	0
Zona não sujeita a cortes		
Corrosão	1 d	0
	2 d	0
	3 d	0
	7 d	0
	14 d	0
Empolamento	1 d	0
	2 d	0
	3 d	0
	7 d	0
	14 d	0
Destacamento	1 d	0
	2 d	0
	3 d	0
	7 d	0
	14 d	0
Alteração Cor/Manchamento	1 d	0
	2 d	0
	3 d	0
	7 d	0
	14 d	0

² 0 - Sem defeito; 1 - Defeito ligeiro; 2 - Defeito acentuado; 3 - Defeito por completo

A resistência ao nevoeiro salino é um método de ensaio utilizado para determinar a resistência à corrosão de revestimentos aplicados em superfícies metálicas.

Analisando os resultados do produto de mercado em relação ao método do nevoeiro salino é possível observar que este não apresenta qualquer defeito na zona não sujeita a cortes durante os 14 dias. No que diz respeito à zona de cortes, o produto de mercado apresenta um defeito acentuado em relação à corrosão e um ligeiro defeito de empolamento no 14º dia de exposição. Com estes resultados pode dizer-se que o esmalte do mercado tem uma proteção contra a corrosão bastante satisfatória.

Este método tem como objetivo avaliar o envelhecimento de um revestimento em local escuro e à temperatura ambiente, assim como na estufa. São aplicados filmes com uma espessura húmida de 300 µm, sobre uma placa de vidro, que secam 24 horas na sala de temperatura e humidade controlada. Após este período, é medido o brilho e os valores $L^*a^*b^*$. Um dos filmes é colocado numa estufa a 60°C, durante 6 dias e, para este, mede-se os valores de brilho e de variação de cor (Δb e ΔE) após 3 e 6 dias. O outro filme é colocado numa gaveta isenta de claridade, durante 360 dias, medem-se os valores de brilho e de variação de cor (Δb e ΔE) após 30, 60, 90, 180 e 360 dias. Os resultados finais são dados pelas leituras efetuadas para o brilho, a variação de cor (ΔE) e o amarelecimento (Δb), ao fim de 3 e 6 dias de envelhecimento na estufa, bem como ao fim de 30, 60, 90, 180 e 360 dias de envelhecimento à temperatura ambiente, expressos em unidades de brilho (u.b.) e unidades arbitrárias (u.a.), respetivamente.

Na Tabela 4.6 apresenta-se os resultados referentes ao envelhecimento do filme do revestimento, no escuro a 60°C e à temperatura ambiente.

Tabela 4.6 Propriedades após envelhecimento do produto aplicado.

Característica	Produto de Mercado
Envelhecimento no escuro a 60°C após 6d	
Brilho(u.b.)	
$\angle 20^\circ$	42,1
$\angle 60^\circ$	74,2
Amarelecimento/Variação cor (u.a.)	
Δb	6,77
ΔE	6,92
Envelhecimento no escuro à temperatura ambiente após 30d	
Brilho(u.b.)	
$\angle 20^\circ$	45,1
$\angle 60^\circ$	76,4
Amarelecimento/Variação cor (u.a.)	
Δb	4,93
ΔE	5,04

Analisando os resultados referentes ao envelhecimento no escuro do produto de mercado, apesar de haver uma diminuição nos valores de brilho, este apresenta uma diferença de valores razoáveis, quer no escuro a 60° quer no escuro à temperatura ambiente.

Na Tabela 4.7 estão apresentados os resultados do envelhecimento artificial acelerado.

Tabela 4.7 Envelhecimento artificial acelerado (672h) do produto aplicado.

Característica	Produto de Mercado
Brilho (u.b.)	
$\angle 20^\circ$	3,5
$\angle 60^\circ$	21,1
Amarelecimento/Varição cor (u.a.)	
Δb	-0,54
ΔE	0,96
Defeito¹	
Amarelecimento	0
Alteração de cor	0
Fissuração	0
Crateras	0
Empolamento	0
Bolhas de ar	0

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

De acordo com os resultados de QUV do produto de mercado, a única propriedade que é seriamente afectado é o brilho especular, com uma diferença de 51 u.b. para o ângulo de 20° e de 61 u.b. para o ângulo de 60°, devido ao facto dos ciclos de luz solar e de condensações. O produto de mercado não apresenta qualquer defeito e a variação de cor (ΔE) e o amarelecimento (Δb) são praticamente nulos.

Após esta análise detalhada ao produto de mercado é possível afirmar que se trata de um produto de excelência, tendo todos os requisitos e qualidades na proteção contra a corrosão.

4.2. Produção e caracterização de esmaltes sintéticos anticorrosivos de acordo com as formulações desenvolvidas

Este subcapítulo da apresentação e discussão dos resultados experimentais engloba a segunda e a terceira parte do trabalho experimental, referidos no início do capítulo, isto é, produção e a caracterização de um esmalte sintético, a otimização da secagem do mesmo, o estudo da influência do ligante e o estudo do efeito de pigmentos e aditivos anticorrosivos.

4.2.1. Produção e caracterização de um esmalte sintético

O início da segunda parte do trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de um esmalte sintético branco de alto brilho, tendo sido desenvolvida uma FO (formulação orientativa), com base em trabalhos anteriores da Resiquímica e em pesquisa de formulações de esmaltes sintéticos (ver Tabela 4.8).

De referir que, após a caracterização do produto de mercado e dado os bons resultados da mesma, as quantidades de ligante e de pigmento utilizados tiveram por base o RS (ligante, pigmentos e cargas) e o TO (ligante) do produto de mercado. Nas quantidades dos restantes componentes foram usados valores médios que são recomendados pelas respectivas fichas técnicas das matérias-primas.

Tabela 4.8 - Formulação base de esmalte sintético.

Componente	FO1 (% _(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	59,6
Ligante B (a cerca de 75%)	11,9
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	19,1
Solvente A (alifático)	1,2
Solvente B (aromático)	1,2
Secante 1 (cálcio 5%)	1,4
Secante 2 (cobalto 2%)	1,6
Secante 3 (zircónio 6%)	3,2
Anti pele (oxima)	0,3
Total	100,0

Os resultados obtidos na caracterização do esmalte produzido de acordo com a FO1, relativamente às propriedades do produto tal e qual, são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Propriedades do produto tal qual.

Característica	FO1
Resíduo sólido (%)	65,8
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	90,0
Densidade (g/cm ³)	1,103
PVC (%)	9,5
COV's (g/L)	373,7
Estabilidade à armazenagem (28 dias a 50°C)	
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	104,0
Sinerese (mm)	30

Como foi referido anteriormente, num esmalte pretende-se que o filme originado não seja poroso para a proteção do substrato ser a mais eficiente e, portanto, na sua formulação a quantidade de ligante vai ser muito superior à quantidade de pigmentos e cargas. O esmalte produzido apresenta um PVC de 9,5%, o que indica que está dentro dos valores pretendidos para este tipo de tintas.

Relativamente aos compostos orgânicos voláteis (COV's), o esmalte apresenta o valor de 373,7 g/L e está dentro dos limites impostos pela Diretiva 2004/42/CE na categoria A/i, que refere que a partir de 2010 este tipo de produtos pode ter no máximo 500 g/L de compostos orgânicos voláteis. O cálculo dos COV's é feito de acordo com a Equação 4.1:

$$COV's = \frac{COV's \left(\% \left(\frac{m}{m} \right) \right) * densidade \left(\frac{g}{mL} \right) * 1000}{100} \text{ (Equação 4.1)}$$

Analisando a estabilidade à armazenagem do esmalte verifica-se que este, apesar de ter uma sinerese considerável, isto é, a separação visível de duas fases do mesmo, apresenta uma variação de 16% na viscosidade de *Stormer* e poderá ser considerado estável, uma vez que está abaixo da variação de 20% imposta pela norma ASTM D 1849 – 80:1987.

Existem alguns requisitos mínimos a ser cumpridos por esmaltes sintéticos de alto brilho, estando estes relacionados com a aplicabilidade, o brilho e a razão de contraste.

Analisando a aplicabilidade do esmalte da FO1 verifica-se que este apresenta uma boa aplicabilidade sem defeitos e que a lacagem do mesmo é ótima, tendo a capacidade para não formar irregularidades na superfície do revestimento.

Relativamente ao brilho, como o esmalte apresenta um brilho superior a 70 unidades no ângulo de 60° este é considerado de alto brilho, como foi referido anteriormente no sub capítulo 4.1. A geometria de 20° pretende dar uma melhor diferenciação entre tintas de elevado brilho, desde que tenham um brilho especular no ângulo de 60° acima de 70 unidades, de acordo com a norma NP EN ISO 2813:2001.

Os resultados obtidos na caracterização do esmalte produzido de acordo com FO1, relativamente às propriedades gerais produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Propriedades gerais do produto aplicado

Característica	FO1
Aplicabilidade	Boa
Aspeto da aplicação ¹	
Microespumas	0
Cobertura	0
Casca de laranja	0
Bolhas de ar	0
Lacagem ¹	0
Parâmetros CIELab	
L	95,97
a	-1,43
b	3,45
Brilho (u.b.)	
< 20°	87,4
< 60°	93,6
Razão de contraste (%)	93,86
Espessura filme seco (µm)	25
Tempo de secagem/Tato (h)	
Aberto	1,5
Superficial	9,0
Profundidade	9-15
Tempo de secagem/Secatómetro (h)	
Aberto	0
Superficial	8,5
Profundidade	13,0
Dureza Pendular König (s)	
1d	20
2d	20
3d	23
7d	27
14d	31

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Existem alguns requisitos mínimos a ser cumpridos por esmaltes sintéticos de alto brilho, estando estes relacionados com a aplicabilidade, o brilho e a razão de contraste.

Analisando a aplicabilidade do esmalte da FO1 verifica-se que este apresenta uma boa aplicabilidade sem defeitos e que a lacagem do mesmo é ótima, tendo a capacidade para não formar irregularidades na superfície do revestimento.

Relativamente ao brilho, como o esmalte apresenta um brilho superior a 70 unidades no ângulo de 60° este é considerado de alto brilho, como foi referido anteriormente no sub capítulo 4.1. A geometria de 20° pretende dar uma melhor diferenciação entre tintas de elevado brilho, desde que tenham um brilho especular no ângulo de 60° acima de 70 unidades, de acordo com a norma NP EN ISO 2813:2001.

No que diz respeito à razão de contraste, o esmalte produzido a partir da formulação base apresenta um valor dentro do esperado para este tipo de revestimento, acima de 90%.

Outra propriedade igualmente importante num esmalte sintético é a sua secagem. Analisando o tempo de secagem, quer ao tato quer no secatómetro, e comparando com os resultados da secagem do produto de mercado, o esmalte formulado apresenta valores de tempos de secagem demasiado elevados. Foi, então, necessário proceder a uma otimização do sistema de secagem alterando a quantidade e os tipos de secantes na formulação base.

4.2.2. Otimização da secagem

O tipo de ligante usado na formulação do esmalte sintético de alto brilho apresenta um mecanismo de secagem oxidativa, isto é, seca em contacto com o oxigénio do ar e, como tal, necessita de secantes para otimizar o processo de secagem.

Os secantes são aditivos gerais, organometálicos, solúveis em solventes orgânicos e nos ligantes com a finalidade de promoverem ou acelerarem a secagem por oxidação catalítica. Assim, uma das estratégias para a otimização da secagem foi testar vários tipos e quantidades de secantes.

Relativamente à sua função, os secantes primários atuam na secagem superficial facilitando a absorção de oxigénio, os secantes em profundidade atuam, como o próprio nome indica, na secagem em profundidade (reticulação) e os secantes auxiliares têm o papel fundamental de aumentar a eficácia dos secantes primários, não tendo uma ação direta na secagem do revestimento, como é o caso do cálcio que mantém a matriz do filme aberta para aumentar a eficácia de absorção de oxigénio e a evaporação do solvente. Exemplos de secantes primários são o cobalto, o manganês e os complexos de ferro, por outro lado, dos secantes em profundidade fazem parte o zircónio, o bário e o estrôncio. Os secantes auxiliares mais conhecidos são o cálcio e o zinco.

Na Tabela 4.11 encontram-se as formulações utilizadas para produzir os esmaltes com diferentes tipos e quantidades de secantes e na Figura 4.1 estão representados os resultados referentes ao tempo de secagem no secatómetro dos esmaltes de acordo com cada FO.

Tabela 4.11 - Formulações com diferentes tipos e quantidades de secantes

Componente	FO1 (% _(m/m))	FO2 (% _(m/m))	FO3 (% _(m/m))	FO4 (% _(m/m))	FO5 (% _(m/m))	FO6 (% _(m/m))	FO7 (% _(m/m))	FO8 (% _(m/m))	FO9 (% _(m/m))	FO10 (% _(m/m))	FO11 (% _(m/m))	FO12 (% _(m/m))	FO13 (% _(m/m))	FO14 (% _(m/m))	FO15 (% _(m/m))	FO16 (% _(m/m))	FO17 (% _(m/m))	FO18 (% _(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	59,6	62,5	62,0	61,6	59,9	60,8	61,9	60,7	60,3	60,2	61,2	60,9	60,7	61,6	61,0	60,4	60,4	61,2
Ligante B (a cerca de 75%)	11,9	12,5	12,4	12,3	12,0	12,2	12,4	12,1	12,1	12,0	12,2	12,2	12,1	12,3	12,2	12,1	12,1	12,2
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	19,1	20,0	19,9	19,7	19,2	19,5	19,8	19,4	19,3	19,3	19,6	19,5	19,4	19,7	19,5	19,3	19,3	19,6
Solvente A (alifático)	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Solvente B (aromático)	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Secante 1 (combinação de cobalto, zircónio e bário)	-	1,5	2,2	3,0	2,9	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	0,9	0,9	0,9	-	-	-	1,4	-
Secante 2 (cálcio 5%)	1,4	-	-	-	-	-	-	-	0,9	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Secante 3 (cobalto 2%)	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Secante 4 (zircónio 6%)	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Secante 5 (zircónio 12%)	-	-	-	-	2,7	2,7	1,0	2,7	2,6	2,6	2,7	3,0	3,4	-	-	-	3,4	-
Secante 6 (bário 12,5%)	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Secante 7 (complexo de ferro)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	2,0	2,9	-	1,0
Secante 8 (zircónio 18%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	-	1,5
Secante 9 (cálcio 10%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	-	1,0
Anti pele (oxima)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

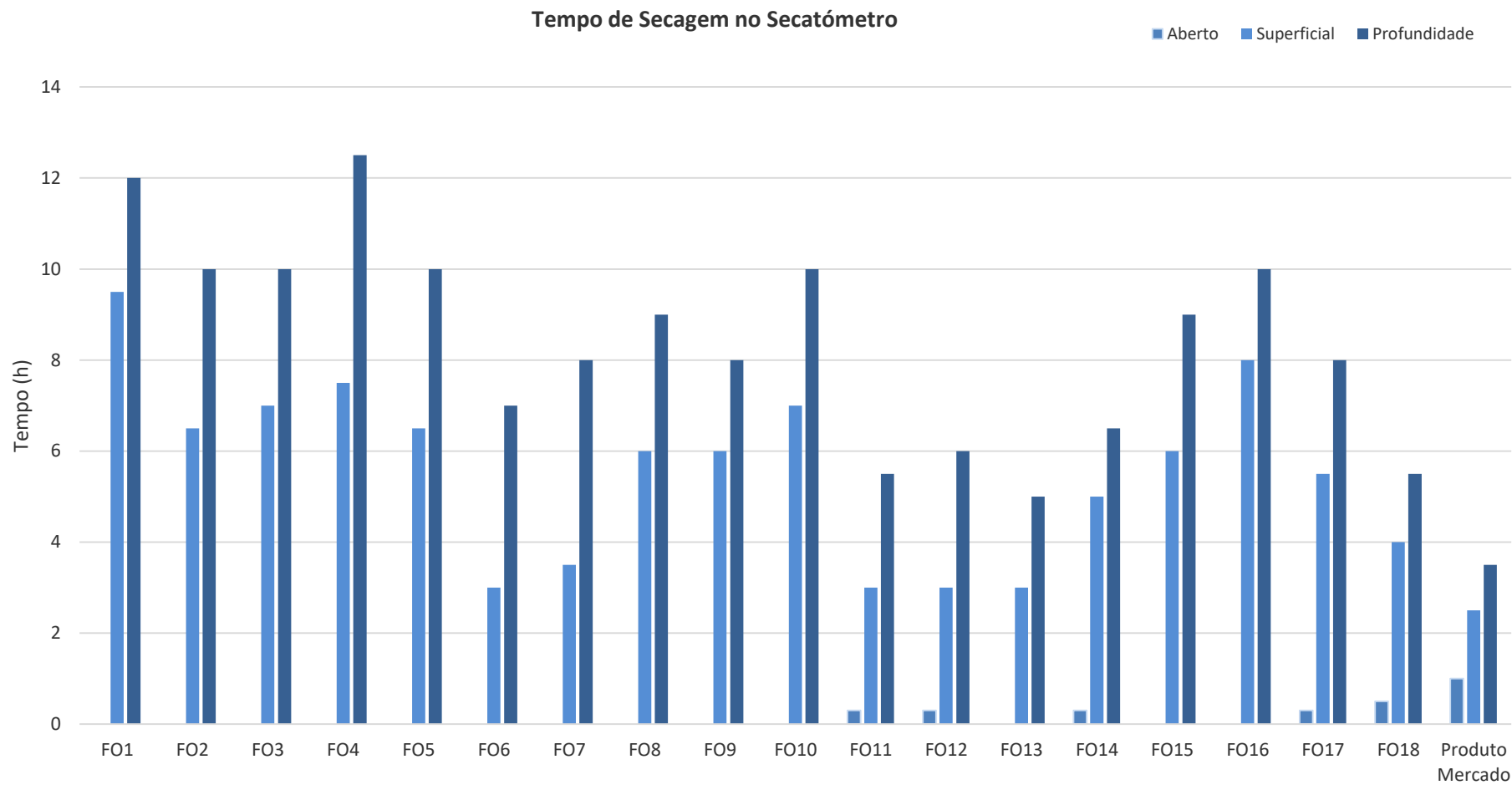


Figura 4.1 - Tempo de secagem no secatómetro obtidas nas FO's desenvolvidas.

Como já foi referido anteriormente o tempo de secagem é uma característica muito importante em esmaltes sintéticos pois quanto menor for o tempo de secagem melhor será em termos de aplicação, já que, por exemplo, permite aplicar a segunda demão mais rapidamente.

Através da análise da Figura 4.1, relativamente à secagem no secatómetro, é possível concluir que a FO13 e a FO18 apresentam melhores resultados, no que respeita o tempo aberto, em relação ao produto de mercado. Na FO13 foi utilizada a quantidade mínima recomendada pela ficha técnica de Secante 1, composto por três tipos de secantes (cobalto, zircónio e bário), juntamente com um reforço considerável de Secante 5 (zircónio a 12%), um secante em profundidade. Na FO18 foi utilizado o Secante 7, composto por outro secante primário (complexo de ferro), juntamente com um secante em profundidade, o Secante 8 (zircónio a 18%), e um secante auxiliar, o Secante 9 (cálcio a 10%).

Como o esmalte produzido a partir da FO18 apresentou um ligeiro amarelecimento devido ao secante primário, o complexo de ferro, optou-se por escolher a FO13, no que diz respeito à combinação de secantes em relação ao método da secagem no secatómetro.

Na Figura 4.2 estão representados os resultados referentes ao tempo de secagem ao tato dos esmaltes de acordo com cada FO.

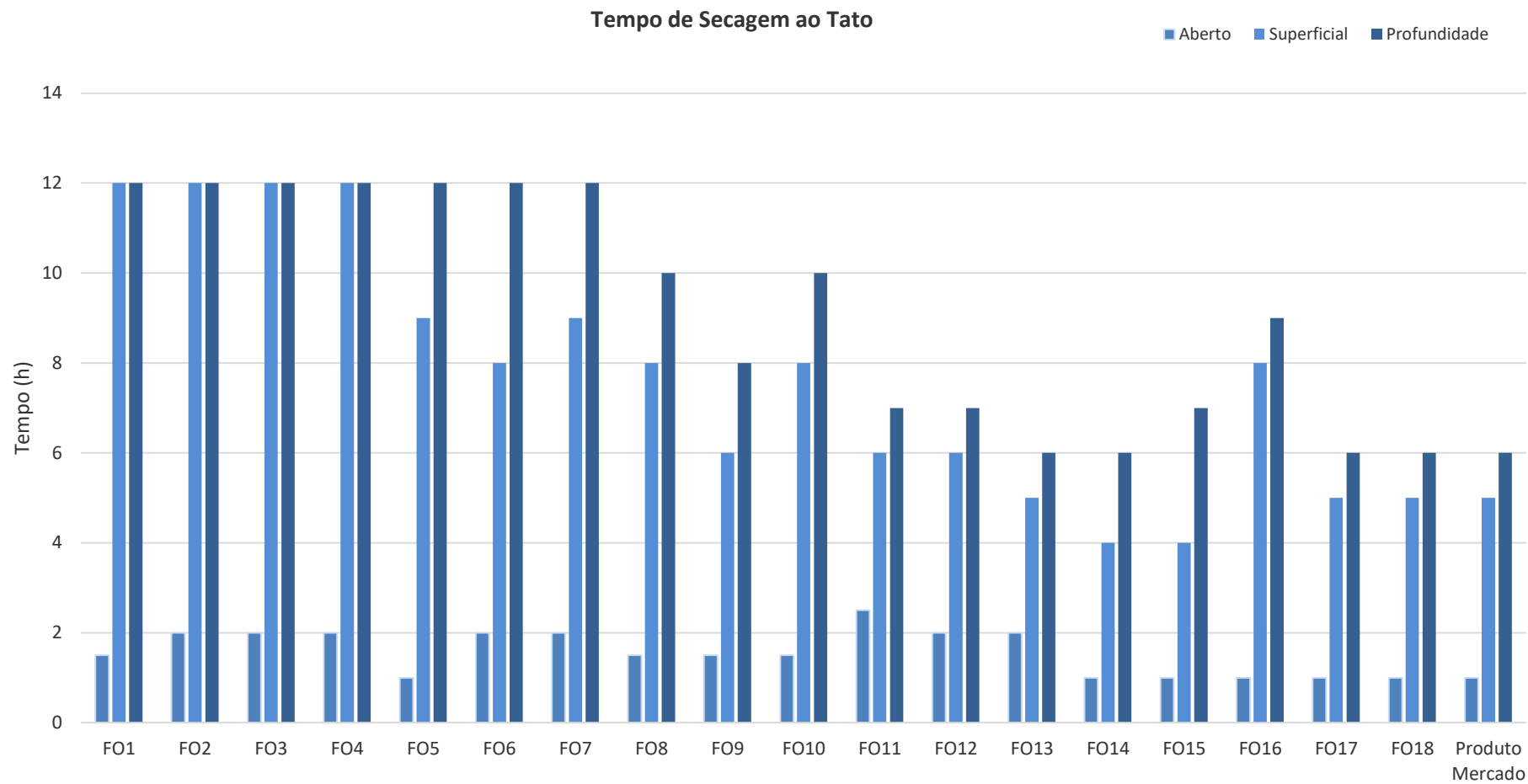


Figura 4.2 - Tempo de secagem ao tato obtidas nas FO's desenvolvidas

Da análise à Figura 4.2, relativamente à secagem ao tato, verifica-se que a FO13, a FO14, a FO17 e a FO18 estão ao mesmo nível em relação ao produto de mercado. De referir que a FO13 e a FO17 apenas diferem na quantidade de Secante 1, isto é, usando a quantidade mínima e máxima recomendada pela ficha técnica, respetivamente, e a FO14 e a FO18 diferem na quantidade do Secante 8, um secante em profundidade (zircónio a 18%).

A FO14 e a FO18 apresentaram ambas amarelecimento considerável, pelo que não são formulações viáveis para a formulação de um esmalte de cor branca. Embora a FO17, no que diz respeito à secagem ao tato, apresenta melhor resultado no tempo aberto do que a FO13, esta já não apresenta resultados satisfatórios tanto na secagem superficial como na secagem em profundidade, no método da secagem no secatómetro.

Feita a análise aos dois métodos de secagem, optou-se por escolher o sistema de secantes da FO13 como sistema otimizado para o posterior estudo da influência do ligante.

4.2.3. Estudo da influência do ligante

Nesta parte do trabalho foi estudada a influência do ligante nas propriedades dos esmaltes produzidos de acordo com as formulações.

Para este estudo foram usados dois ligantes, o Ligante A (a cerca de 60%) e o Ligante B (a cerca de 75%). Na FO20 e FO1 o Ligante A foi usado como único ligante, enquanto na FO13 e FO21 foi usada a combinação entre o Ligante A e o Ligante B com base no TO da caracterização do produto de mercado. Nas formulações desenvolvidas também foi testado o sistema de secantes da formulação base, o sistema *standard* constituído por cobalto, zircónio e cálcio, e o sistema de secantes optimizado da FO13, constituído por cobalto encapsulado, zircónio e bário, quer para o Ligante A, quer para a combinação dos dois ligantes. A FO19 tem o Ligante A com o sistema base de secagem, a FO20 tem o Ligante A com o sistema optimizado de secagem, a formulação FO1 tem a combinação de ligantes com o sistema base de secagem e a FO13 que tem a combinação dos ligantes com o sistema optimizado de secagem escolhido no sub capítulo 4.2.2. De referir que o Ligante A é uma resina modificada com isocianatos (alquídica uretanadas) que apresenta melhores propriedades anticorrosivas mas é substancialmente mais cara, enquanto que o Ligante B é uma resina alquídica longa diluída em solvente desaromatizado e foi adicionada com o objetivo de embaratecer e, simultaneamente, manter o elevado teor em ligante

Na Tabela 4.12 encontram-se as formulações utilizadas para produzir esmaltes com diferentes combinações de ligantes e de secantes.

Tabela 4.12 - Formulações com diferentes tipos de ligante e sistema de secantes

Componente	FO19 (% _(m/m))	FO20 (% _(m/m))	FO1 (% _(m/m))	FO13 (% _(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	71,5	72,9	59,6	60,7
Ligante B (a cerca de 75%)	-	-	11,9	12,1
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4	0,4	0,4	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2	0,2	0,2	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	19,1	19,4	19,1	19,4
Solvente A (alifático)	1,2	1,3	1,2	1,3
Solvente B (aromático)	1,2	1,3	1,2	1,3
Secante 1 (combinação de cobalto, zircónio e bário)	-	0,9	-	0,9
Secante 2 (cálcio 5%)	1,4	-	1,4	-
Secante 3 (cobalto 2%)	1,6	-	1,6	-
Secante 4 (zircónio 6%)	3,2	-	3,2	-
Secante 5 (zircónio 12%)	-	3,4	-	3,4
Anti pele (oxima)	0,3	0,3	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes de acordo com a FO19, FO20, FO1 e FO13, relativamente às propriedades do produto tal qual, são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Propriedades do produto tal qual.

Característica	FO19	FO20	FO1	FO13	Produto de Mercado
Resíduo sólido (%)	63,7	65,4	65,8	67,7	65,4
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	85	106	90	115	89,5
Densidade (g/cm ³)	1,094	1,099	1,103	1,110	1,105
PVC (%)	10,0	10,0	9,5	9,5	-
COV's (g/L)	399,2	381,4	373,7	355,7	<499
Estabilidade à armazenagem (28 dias a 50°C)					
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	100	113	104	124	92,2
Sinerese (mm)	30	20	30	15	2

Analisando a estabilidade à armazenagem é possível verificar que, apesar de todos os esmaltes produzidos a partir das formulações desenvolvidas serem estáveis, uma vez que a variação na viscosidade de *Stormer* é inferior a 20%, a FO20 e a FO 22 apresentam valores bastante satisfatórios, de 7% e 8%, respetivamente. Este dado indica que o sistema de secantes otimizado poderá influenciar positivamente a estabilidade, independentemente se é utilizado apenas com o Ligante A ou com a combinação dos dois ligantes.

De referir que a formulação com a combinação dos dois ligantes e com o sistema de secantes otimizado (FO13) apresenta o menor valor de COV's. Este facto deve-se à combinação dos dois ligantes, que apresenta uma quantidade de COV's mais baixa em relação à utilização do Ligante A sozinho. Como o Ligante A tem 40% de compostos voláteis e o Ligante B tem apenas 25%, é de esperar que a combinação apresenta um menor valor de COV's. Em relação às formulações que têm a combinação de ligantes, a FO1 e FO13, a FO13 apresenta um valor de COV's inferior pois os secantes usados possuem uma quantidade de compostos voláteis baixa, concretamente o Secante 1, que é um produto mais ecológico como vem referido na sua ficha técnica.

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes de acordo a FO19, FO20, FO1, FO13 e do produto de mercado, relativamente às propriedades gerais do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Propriedades gerais do produto aplicado.

Característica	FO19	FO20	FO1	FO13	Produto de Mercado
Aplicabilidade	B	B	B	B	B
Aspecto da aplicação ¹					
Microespumas	0	0	0	0	0
Cobertura	0	0	0	0	0
Casca de laranja	0	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0	0
Lacagem ¹	0	0	0	0	0-1
Parâmetros CIELab					
L	94,68	95,91	95,97	95,13	94,95
a	-2,11	-1,53	-1,43	-1,85	-1,19
b	4,67	3,62	3,45	4,45	5,48
Brilho (u.b.)					
∠ 20°	89,0	88,0	87,4	86,9	54,1
∠ 60°	93,9	92,3	93,6	93,7	82,1
Razão de contraste(%)	93,84	93,92	93,86	94,82	93,42
Espessura filme seco (µm)	25	24	25	25	25
Tempo de secagem/Tato(h)					
Aberto	1,0	2,0	1,5	1,5	1,0
Superficial	9,0-15,0	9,0	9,0	7,0	5,0
Profundidade	9,0-15,0	9,0-15,0	9,0-15,0	8,0	6,0
Tempo de secagem/Secatômetro(h)					
Aberto	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
Superficial	6,0	3,0	8,5	3,0	2,5
Profundidade	8,5	5,5	13,0	4,5	3,5
Dureza Pendular König (s)					
1d	30	24	20	22	29
2d	32	25	20	26	33
3d	38	29	23	29	36
7d	45	32	27	35	42
14d	52	36	31	42	45

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Para o estudo do efeito do ligante com os dois sistemas de secagem foram comparadas propriedades importantes relacionadas com este tipo de revestimento. Destas propriedades fazem parte o brilho especular, os tempos de secagem ao tato e a dureza.

Na Figura 4.3 estão representados os valores de brilho especular brilhos referentes a cada FO bem como os do produto de mercado.

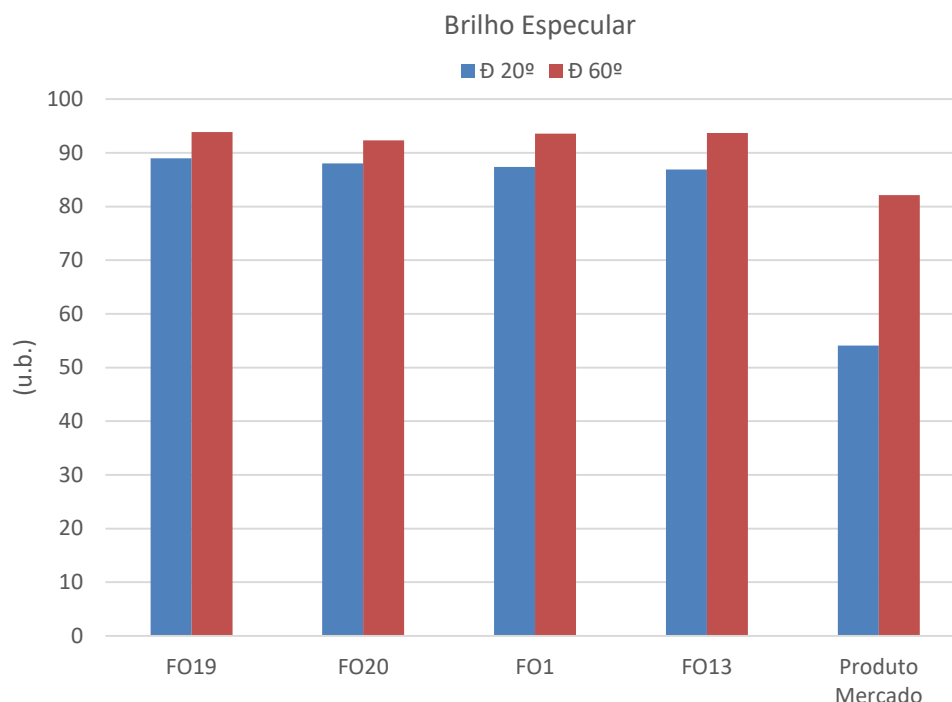


Figura 4.3 - Brilho especular das diferentes formulações orientativas.

Relativamente ao brilho, os esmaltes produzidos a partir das formulações desenvolvidas são considerados de alto brilho, de acordo com a norma NP EN ISO 2813:2001. Na análise à Figura 4.3, a FO19 apresenta os melhores resultados o que indica que a melhor combinação, quando o requisito principal é o brilho, é a da utilização do Ligante A com o sistema de secantes base. A FO1 e a FO13 apresentam valores de brilho muito idênticos o que parece indicar que o sistema de secagem não vai influenciar o mesmo, quer na utilização do Ligante A sozinho, quer na combinação dos dois ligantes.

De referir que as 4 FO's apresentam valores de brilho significativamente superiores quando comparados com os valores do produto de mercado. A utilização deste tipo de ligantes e a quantidade de pigmento branco usado em cada formulação, o dióxido de titânio, poderá explicar os elevados valores de brilho dos esmaltes formulados.

Na Figura 4.4 estão representados os tempos de secagem ao tato referentes a cada FO bem como os do produto de mercado.

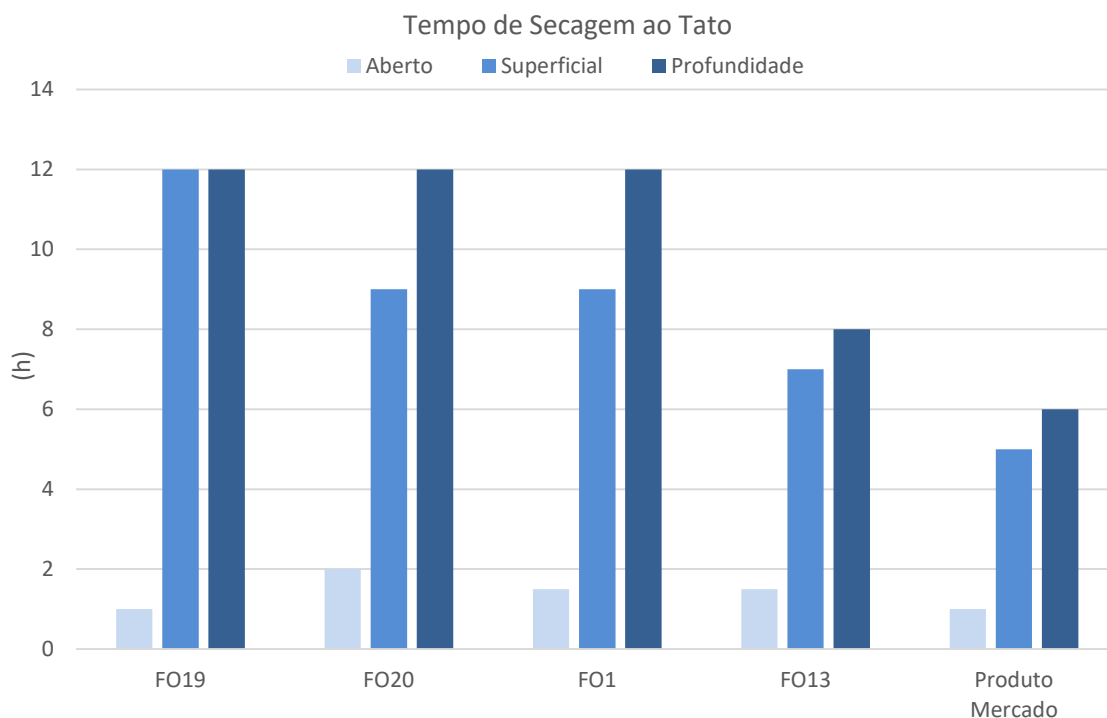


Figura 4.4 - Tempos de secagem ao tato das diferentes formulações orientativas.

Como foi dito anteriormente, o tempo de secagem é uma característica muito importante nos esmaltes sintéticos e neste trabalho foi dada uma relevância acrescida à mesma na discussão dos resultados.

Pela análise da Figura 4.4, a FO13 apresenta resultados muito satisfatórios quando comparada com as restantes formulações, o que indica que a combinação dos dois ligantes com o sistema otimizado de secagem poderá ser uma boa solução referente à característica da secagem ao tato. Comparando os resultados das FO's com o do produto de mercado, este apresenta valores de secagem inferiores, quer na secagem ao tato quer na secagem no secatómetro. A FO13 é a única que apresenta valores próximos, embora superiores, aos do produto de mercado.

Na figura 4.5 estão representadas as durezas referentes a cada FO, bem como, as do produto de mercado.

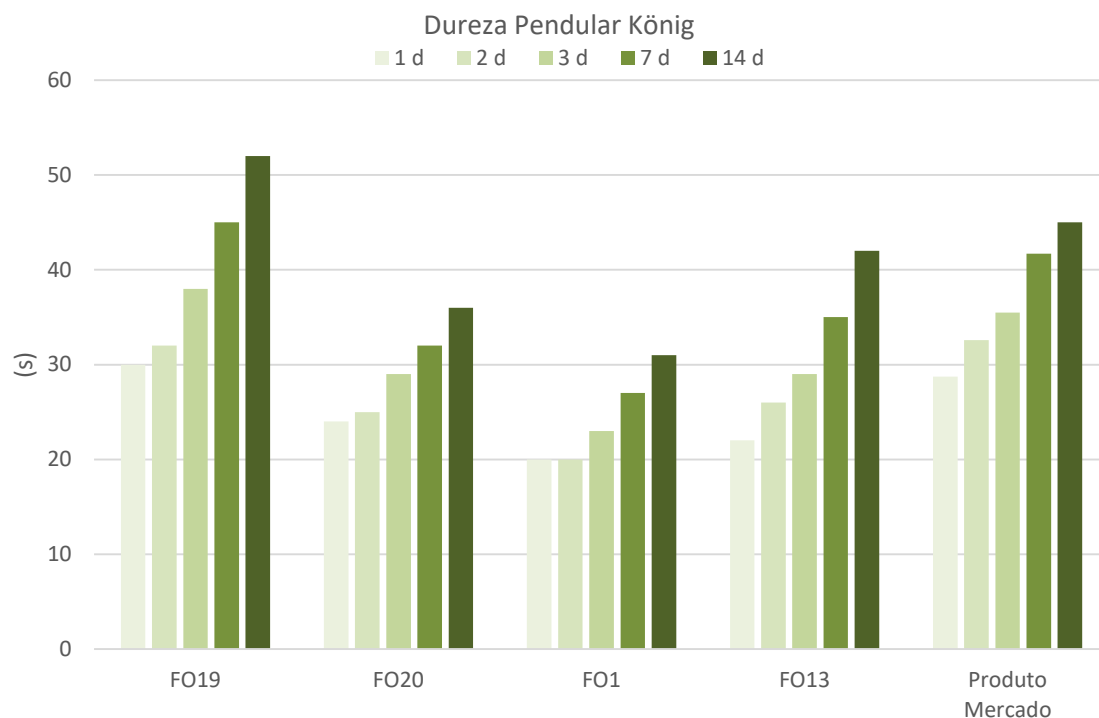


Figura 4.5 - Durezas das diferentes formulações orientativas.

Como se pode verificar, pela análise à Figura 4.5, a utilização do Ligante A sozinho com a combinação do sistema base de secagem, FO19, é o que apresenta valores de dureza mais elevados, concluindo-se, assim, que o sistema de secantes otimizado usado com o Ligante A poderá influenciar negativamente a evolução dos valores de dureza. Na combinação dos dois ligantes, conclui-se que a FO13 apresenta melhores resultados que a FO1, o que indica que a sistema otimizado tem um papel importante na dureza.

Embora a FO19 apresente valores de dureza superiores ao da FO13, esta apresenta valores ao nível do produto de mercado.

Por último, foi feita uma análise aos resultados do envelhecimento no escuro, quer a 60°C quer à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos, relativamente às propriedades após envelhecimento do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Propriedades após envelhecimento do produto aplicado

Característica	FO19	FO20	FO1	FO13	Produto de Mercado
Envelhecimento no escuro a 60°C após 6d					
Brilho(u.b.)					
$\angle 20^\circ$	83,0	88,5	86,8	88,4	42,1
$\angle 60^\circ$	92,6	92,5	93,0	92,7	74,2
Amarelecimento/Varição cor (u.a.)					
Δb	4,70	3,33	4,59	3,66	6,77
ΔE	4,74	3,39	4,62	3,75	6,92
Envelhecimento no escuro à temperatura ambiente após 30d					
Brilho(u.b.)					
$\angle 20^\circ$	88,2	86,7	88,1	85,7	45,1
$\angle 60^\circ$	94,4	93,5	93,2	93,9	76,4
Amarelecimento/Varição cor (u.a.)					
Δb	0,99	1,21	0,39	1,45	4,93
ΔE	1,13	1,24	0,98	1,52	5,04

Na análise ao envelhecimento no escuro a 60°C após 6 dias, constata-se que o sistema de secantes otimizado apresenta os melhores valores de brilho e a menor variação no amarelecimento e na variação de cor, quer utilizado com o Ligante A sozinho quer com a combinação dos ligantes.

Relativamente ao envelhecimento no escuro à temperatura ambiente após 30 dias, verifica-se que o sistema base de secagem apresenta melhores valores, quer no brilho quer no amarelecimento e variação de cor. De referir que os esmaltes formulados apresentam melhores resultados em relação ao envelhecimento no escuro que o produto de mercado.

Depois de analisadas as propriedades mais importantes conclui-se que a combinação dos dois Ligantes A e B com o sistema de secagem otimizado é a opção mais viável para a continuação do trabalho não só em termos de desempenho, visto ter apresentado os melhores resultados na secagem e resultados satisfatórios no brilho, dureza e envelhecimento no escuro, mas também em termos económicos, dado que a utilização do Ligante A sozinho possui essa desvantagem.

4.2.4. Estudo do efeito de pigmentos anticorrosivos

Nesta parte do trabalho foi feito um estudo do efeito de pigmentos anticorrosivos. Como base na FO13, procedeu-se ao ajuste da quantidade de dióxido de titânio devido à utilização de pigmentos anticorrosivos na formulação.

Para esta análise foram testados 3 tipos de pigmentos anticorrosivos, a seguir descritos:

- **Pigmento anticorrosivo A** – pigmento anticorrosivo inorgânico, um ortofosfato hidratado de zinco modificado organicamente. Este pigmento confere boas características ao revestimento como a adesão ao substrato melhorando, assim, a proteção contra a corrosão;
- **Pigmento anticorrosivo B** – pigmento anticorrosivo inorgânico, um ortofosfato hidratado de zinco, alumínio e molibdênio modificado organicamente. Este pigmento combina quimicamente diferentes metais e, por isso, tem uma vasta área de aplicações. Devido à absorção de óleo ser baixa, isto é, as partículas que constituem o pigmento têm uma superfície de contacto baixa, os revestimentos formulados com este pigmento têm tendência a ter altos valores de brilho;
- **Pigmento anticorrosivo C** - É um pigmento anticorrosivo inorgânico, um fosfosilicato de estrôncio e cálcio organofilizado, com tratamento orgânico na superfície. No que respeita ao nível de proteção face à corrosão, a combinação de iões de cálcio e estrôncio confere ao revestimento formulado a inibição anódica, e a basicidade da sílica a inibição catódica.

Na Tabela 4.16 encontram-se as formulações utilizadas para produzir esmaltes sintéticos com diferentes tipos de pigmentos anticorrosivos, bem como, o esmalte escolhido após otimização de secagem, apenas com o pigmento branco.

Tabela 4.16 - Formulações com diferentes tipos de pigmentos anticorrosivos.

Componente	FO21 (% _(m/m))	FO22 (% _(m/m))	FO23 (% _(m/m))	FO13 (% _(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	60,7	60,7	60,7	60,7
Ligante B (a cerca de 75%)	12,1	12,1	12,1	12,1
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4	0,4	0,4	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2	0,2	0,2	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	14,6	14,6	14,6	19,4
Pigmento anticorrosivo A (ortofosfato de zinco)	4,9	-	-	-
Pigmento anticorrosivo B (ortofosfato de zinco, alumínio e molibdênio)	-	4,9	-	-
Pigmento anticorrosivo C (fosfosilicato de estrôncio e cálcio)	-	-	4,9	-
Solvente A (alifático)	1,3	1,3	1,3	1,3
Solvente B (aromático)	1,3	1,3	1,3	1,3
Secante 1 (combinação de cobalto, zircônio e bário)	0,9	0,9	0,9	0,9
Secante 5 (zircônio 12%)	3,4	3,4	3,4	3,4
Anti pele (oxima)	0,3	0,3	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes anticorrosivos de acordo com a FO21, FO22, FO23, FO13 bem como o esmalte do mercado, relativamente às propriedades do produto tal qual, são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Propriedades do produto tal qual.

Característica	FO21	FO22	FO23	FO13	Produto de Mercado
Resíduo sólido (%)	66,8	67,1	67,0	67,7	65,4
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	116	110	110	115	89,5
Densidade (g/cm ³)	1,101	1,101	1,099	1,110	1,105
PVC (%)	7,4	7,4	10,4	9,5	-
COV's (g/L)	362,8	363,1	361,7	355,7	<499
Estabilidade à armazenagem (28 dias a 50°C)					
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	140	146	115	124	92,2
Sinerese (mm)	30	25	10	15	2

Analisando a estabilidade à armazenagem é possível verificar que, o Pigmento A e o Pigmento B afetam diretamente a estabilidade. A formulação desenvolvida com o pigmento C é a única que apresenta uma estabilidade estável, pois possui uma variação de apenas 5% e a sinerese

é consideravelmente inferior em relação as outras formulações. É possível verificar também que a introdução de pigmentos anticorrosivos nas formulações parece alterar, de forma negativa, a estabilidade do esmalte. O esmalte do mercado apresenta resultados muito satisfatórios em termos de estabilidade quando comparado com as formulações desenvolvidas. Relativamente aos compostos orgânicos voláteis (COV's), os esmaltes apresentam um valor muito idêntico e estão dentro dos limites impostos pela Directiva 2004/42/CE na categoria A/i, que diz que a partir de 2010 este tipo de produtos tem de ter no máximo 500 g/L de compostos orgânicos voláteis. De referir que o PVC é superior na formulação em que foi usado o Pigmento C pois este apresenta uma densidade inferior em relação ao outros dois pigmentos.

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes de acordo a FO21, FO22, FO23, FO13 bem como o esmalte do mercado, relativamente às propriedades gerais do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Propriedades gerais do produto aplicado.

Característica	FO21	FO22	FO23	FO13	Produto de Mercado
Aplicabilidade	B	B	B	B	B
Aspecto da aplicação ¹					
Microespumas	0	0	0	0	0
Cobertura	0	0	0	0	0
Casca de laranja	0	0	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0	0	0
Lacagem ¹	0	0	0	0	0-1
Parâmetros CIELab					
L	95,17	95,41	95,33	95,13	94,95
a	-1,79,	-1,78	-1,63	-1,85	-1,19
b	3,73	3,73	3,68	4,45	5,48
Brilho (u.b.)					
∠ 20°	86,4	88,2	85,6	86,9	54,1
∠ 60°	94,3	94,2	93,8	93,7	82,1
Razão de contraste (%)	91,9	91,9	93,0	94,82	93,42
Espessura filme seco (µm)	26	26	29	25	25
Tempo de secagem/Tato (h)					
Aberto	1,5	2,0	3,0	1,5	1,0
Superficial	7,0	9,0-15,0	8,0	7,0	5,0
Profundidade	9,0	9,0-15,0	9,0	8,0	6,0
Tempo de secagem/Secatómetro (h)					
Aberto	0,0	0,3	0,0	0,0	1,0
Superficial	5,0	6,0	4,5	3,0	2,5
Profundidade	8,0	9,0	7,0	4,5	3,5
Dureza Pendular König (s)					
1d	19	23	17	22	29
2d	27	24	22	26	33
3d	32	32	24	29	36
7d	42	37	27	35	42
14d	51	42	32	42	45

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Para o estudo do efeito do tipo de pigmento anticorrosivo foram comparadas propriedades importantes relacionadas com este tipo de revestimento. Destas propriedades fazem parte a razão de contraste, a secagem ao tato, a dureza e o envelhecimento no escuro.

Na Figura 4.6 estão representadas as razões de contraste referentes a cada FO, bem como, as do produto de mercado.

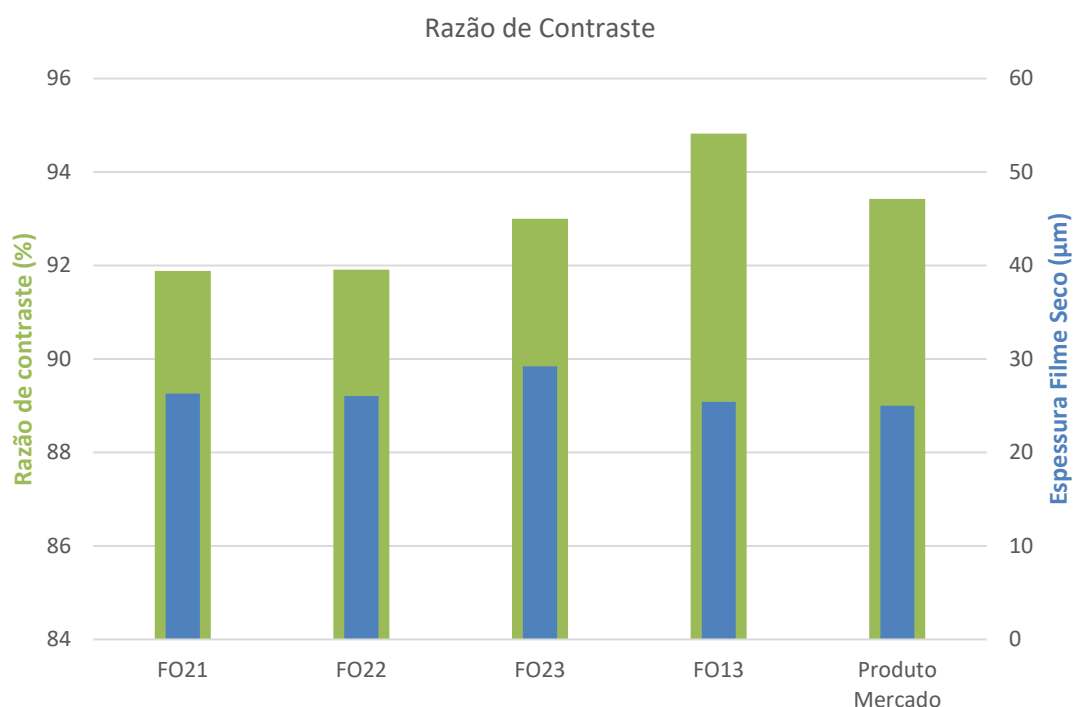


Figura 4.6 - Razão de contraste das diferentes formulações orientativas.

A razão de contraste (opacidade) é uma das características do poder de cobertura de um revestimento e é uma propriedade importante neste tipo de revestimentos.

Pela análise da Figura 4.6 é possível verificar que os 4 esmaltes apresentam valores razoáveis para a razão de contraste quando comparados com o produto de mercado. O facto de o esmalte produzido a partir da FO13 ter um valor superior de opacidade poderá ter a ver com a utilização do pigmento branco sozinho, o dióxido de titânio, visto ser dos pigmentos com maior poder de cobertura. A introdução de pigmentos anticorrosivos nas formulações parece baixar a razão de contraste baixando e, simultaneamente, o respetivo poder de cobertura.

Na figura 4.7 estão representados os tempos de secagem ao tato referentes a cada FO bem como os do produto de mercado.

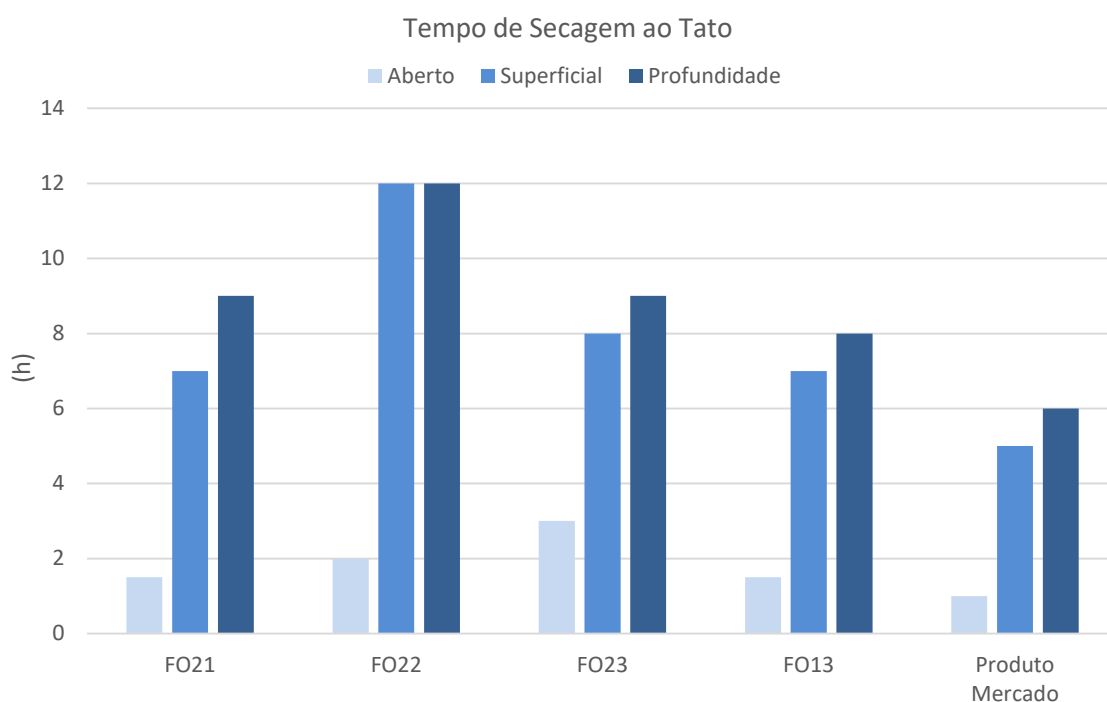


Figura 4.7 - Tempos de secagem ao tato das diferentes formulações orientativas.

No estudo do efeito do pigmento anticorrosivo relativamente ao tempo de secagem ao tato é possível observar na Figura 4.7 que o Pigmento anticorrosivo A, B e C têm diferentes comportamentos e que influenciam diretamente o tempo de secagem. A FO21, que possui o pigmento ortofosfato de zinco, apresenta os melhores resultados no tempo aberto e na secagem superficial em relação as FO's com pigmentos anticorrosivos, a FO22 e FO23, tendo o mesmo resultado que a FO23 em relação à secagem em profundidade.

É possível constatar, comparando os valores das 3 FO's com pigmentos anticorrosivos com a FO13, que a introdução de pigmentos anticorrosivos tem uma ação negativa na secagem do revestimento. Embora a FO13 apresente bons resultados, o produto de mercado tem uma secagem mais eficiente.

Na figura 4.8 estão representados os resultados de dureza pendular obtidos com as diferentes formulações bem como os do produto de mercado.

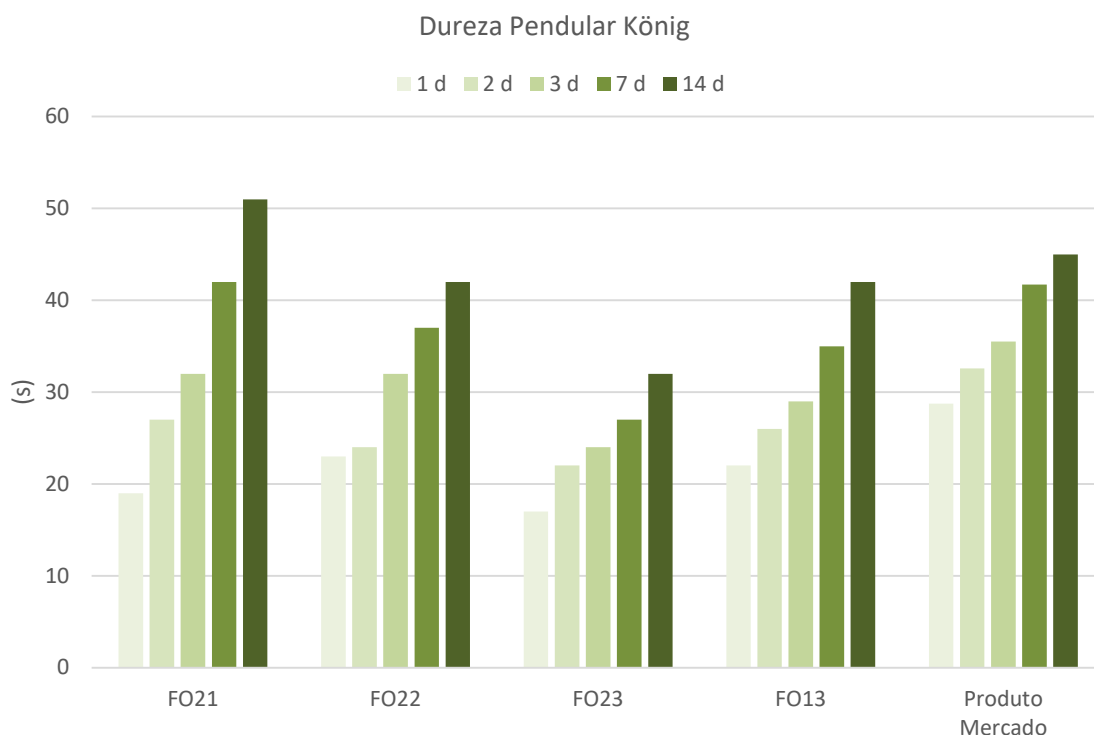


Figura 4.8 - Durezas das diferentes formulações orientativas.

Da análise aos dados de dureza presentes na figura 4.8 verifica-se que o Pigmento anticorrosivo A, o ortofosfato de zinco presente na FO21, apresenta resultados substancialmente superiores quando comparado com as outras formulações desenvolvidas e até mesmo com o produto de mercado. Apesar de apresentar uma dureza mais baixa nos primeiros dias, no 7º e 14º dia já apresenta resultados satisfatórios, muito idênticos ao produto de mercado. Desta forma, o ortofosfato de zinco (pigmento anticorrosivo A) parece influenciar na cura do revestimento.

Por último, foi feita uma análise aos resultados do envelhecimento no escuro, quer a 60°C quer à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos, relativamente às propriedades após envelhecimento do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Propriedades após envelhecimento do produto aplicado.

Característica	FO21	FO22	FO23	FO13	Produto de Mercado
Envelhecimento no escuro a 60°C após 6d					
Brilho (u.b.)					
$\angle 20^\circ$	69,9	73,3	78,1	84,4	42,1
$\angle 60^\circ$	89,1	89,7	92,1	92,7	74,2
Amarelecimento/Varição cor (u.a.)					
Δb	5,08	5,36	5,06	3,66	6,77
ΔE	5,18	5,47	5,15	3,75	6,92
Envelhecimento no escuro à temperatura ambiente após 30d					
Brilho (u.b.)					
$\angle 20^\circ$	47,4	48,0	-	85,7	45,1
$\angle 60^\circ$	72,9	74,6	-	93,9	76,4
Amarelecimento/Varição cor (u.a.)					
Δb	1,86	1,51	1,98	1,45	4,93
ΔE	1,94	1,53	2,00	1,52	5,04

Na análise ao envelhecimento no escuro a 60°C após 6 dias, verifica-se que o Pigmento anticorrosivo C é o que apresenta a menor diferença no valor do brilho após o envelhecimento relativamente ao brilho inicial e, também, a menor variação no amarelecimento e na variação de cor. Embora o fosfosilicato de estrôncio e cálcio apresente os melhores resultados entre os pigmentos anticorrosivos, a formulação com o pigmento branco sozinho é a que apresenta os resultados mais satisfatórios. De referir que todas as formulações têm resultados de envelhecimento no escuro a 60°C mais satisfatórios que o produto de mercado, exceto no caso do ortofosfato de zinco que apresenta maior diferença de brilho.

Relativamente ao envelhecimento no escuro à temperatura ambiente após 30 dias, os resultados da FO23 não foram apresentados por disparidade de valores, devido ao filme estar mal aplicado. Na comparação entre o Pigmento anticorrosivo A e B, estes apresentam valores idênticos de brilho mas o B possui um menor amarelecimento, bem como, a variação da cor. Neste método apenas a FO13 apresenta melhores valores de brilho que o produto de mercado por apresentar a menor diferença de valores em relação ao brilho inicial, mas apresenta um maior amarelecimento e variação de cor relativamente aos esmaltes formulados.

Depois de analisadas as propriedades gerais mais importantes conclui-se que o pigmento anticorrosivo, o ortofosfato de zinco, apresenta os resultados mais satisfatórios quando comparado com os restantes dois pigmentos anticorrosivos. Permite formular um esmalte estável, com uma razão de contraste aceitável, destacando-se pelo tempo de secagem e pela dureza. De referir que o esmalte formulado com a FO13, apenas com o pigmento branco, apresentou, também, resultados muito satisfatórios.

4.2.5. Estudo do efeito de aditivos anticorrosivos

Nesta parte do trabalho foi feito um estudo do efeito dos aditivos anticorrosivos, inibidores da corrosão, nos esmaltes formulados com os 3 tipos de pigmentos anticorrosivos estudados no sub capítulo 4.2.4. A quantidade de ligante, pigmento branco e pigmento anticorrosivo foi ligeiramente alterada para o ajuste de cada formulação devido à utilização de aditivos anticorrosivos.

Para esta análise foram usados 3 tipos de inibidores da corrosão, a seguir descritos:

- **Aditivo anticorrosivo A** – inibidor da corrosão híbrido, isto é, um composto orgânico e inorgânico. Este inibidor melhora as ligações do revestimento formando um filme hidrofóbico reduzindo, assim, a difusão de oxigénio, água e iões. O facto de reduzir a difusão de agentes que promovem a corrosão vai não só melhorar a proteção do revestimento à corrosão, mas também a aderência ao substrato. A parte inorgânica do inibidor vai atuar ao nível da passivação anódica, enquanto a parte orgânica atua na adesão do revestimento ao substrato;
- **Aditivo anticorrosivo B** – inibidor da corrosão híbrido, um derivado do polioxilalquileno, que apresenta na sua constituição uma parte polar, que vai aumentar a adesão do revestimento ao substrato, e uma parte apolar que é constituída por uma cadeia lipofílica que vai atuar ao nível do ligante, formando uma camada protetora.
- **Aditivo anticorrosivo C** – inibidor da corrosão orgânico, zinco-5-nitro-isoftalato, e tem como base de proteção contra a corrosão o zinco. O zinco é um metal que apresenta como método de proteção a proteção sacrificial, também conhecida como proteção galvânica, em metais como o ferro. Este método tem como base o potencial eletroquímico. Para a proteção do ferro por meio de tintas e revestimentos usa-se, normalmente, zinco pois este metal tem um potencial eletroquímico inferior ao do ferro e, assim, vai ser oxidado primeiro atrasando a corrosão do substrato. Este aditivo foi escolhido por apresentar sinergia com alguns dos pigmentos anticorrosivos utilizados, de acordo com a sua ficha técnica;

Pigmento anticorrosivo A (ortofosfato de zinco)

Na Tabela 4.20 encontram-se as formulações utilizadas para produzir esmaltes sintéticos com o Pigmento anticorrosivo A e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.

Tabela 4.20 - Formulações com o Pigmento anticorrosivo A e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.

Componente	FO24 (% _(m/m))	FO25 (% _(m/m))	FO26 (% _(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	60,3	60,1	60,4
Ligante B (a cerca de 75%)	12,1	12,0	12,1
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4	0,4	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2	0,2	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	14,5	14,4	14,5
Pigmento anticorrosivo A (ortofosfato de zinco)	4,8	4,8	4,8
Aditivo anticorrosivo A (composto orgânico e inorgânico)	0,7	-	-
Aditivo anticorrosivo B (derivado polioxialquilenos)	-	1,0	-
Aditivo anticorrosivo C (zinco-5-nitro-isoftalato)	-	-	0,5
Solvente A (alifático)	1,3	1,3	1,3
Solvente B (aromático)	1,3	1,3	1,3
Secante 1 (combinação de cobalto, zircônio e bário)	0,9	0,9	0,9
Secante 5 (zircônio 12%)	3,4	3,4	3,4
Anti pele (oxima)	0,3	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes anticorrosivos de acordo com a FO24, FO25 e FO26, relativamente às propriedades do produto tal qual, são apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Propriedades do produto tal qual.

Característica	FO24	FO25	FO26
Resíduo sólido (%)	66,8	67,2	66,9
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	103	126	122
Densidade (g/cm ³)	1,100	1,101	1,127
PVC (%)	7,4	7,4	7,4
COV's (g/L)	362,1	362,1	362,1
Estabilidade à armazenagem (28 dias a 50°C)			
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	136	>150	>150
Sinerese (mm)	25	5	25

Analisando a estabilidade à armazenagem é possível verificar que nenhum dos esmaltes formulados com os diferentes aditivos anticorrosivos e o pigmento anticorrosivo A, o ortofosfato

de zinco, é estável. A FO24 é a que apresenta menor variação na viscosidade de Stormer, aproximadamente 30%, contudo acima do valor máximo de 20% de acordo com a norma ASTM 1849-80:1987 referente ao método da estabilidade à armazenagem.

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes de acordo a FO24, FO25 e FO26, relativamente às propriedades gerais do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Propriedades gerais do produto aplicado.

Característica	FO24	FO25	FO26
Aplicabilidade	B	B	B
Aspecto da aplicação ¹			
Microespumas	0	0	0
Cobertura	0	0	0
Casca de laranja	0	0	0
Bolhas de ar	1	0	0
Lacagem ¹	0	0	0
Parâmetros CIELab			
L	95,18	94,34	95,44
a	-1,79	-1,08	-1,66
b	3,71	4,40	3,16
Brilho (u.b.)			
∠ 20°	87,9	84,6	89,5
∠ 60°	94,7	95,1	95,0
∠ 85°	98,8	99,8	99,2
Razão de contraste (%)	91	91	92
Espessura filme seco (µm)	27	28	33
Tempo de secagem/Tato (h)			
Aberto	2,0	9,0-15,0	9,0-15,0
Superficial	7,0	9,0-15,0	9,0-15,0
Profundidade	8,0	9,0-15,0	9,0-15,0
Tempo de secagem/Secatómetro (h)			
Aberto	0,0	0,0	11,0
Superficial	4,5	21,0	21,5
Profundidade	8,0	> 24,0	> 24,0
Dureza Pendular König (s)			
1d	23	6	13
2d	27	20	17
3d	32	24	22
7d	37	30	28
14d	43	36	34

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Pela análise dos resultados das propriedades gerais do produto aplicado, verifica-se que a FO25 e a FO26 apresentam resultados de secagem e de dureza muito abaixo dos requisitos mínimos para um esmalte sintético. Em relação à FO24, com o aditivo anticorrosivo A, embora

tenha resultados aceitáveis nas propriedades gerais, este não foi considerado estável pela análise anterior e, por isso, não vai ser selecionado para futura análise. Assim, a introdução dos inibidores da corrosão selecionados com o pigmento anticorrosivo A nas formulações originou produtos com déficit na estabilidade.

No presente trabalho não foram efetuados estudos de otimização de estabilidade mas a presença do pigmento anticorrosivo A é um fator a otimizar.

Pigmento anticorrosivo B (ortofosfato de zinco, alumínio e molibdénio)

Na Tabela 4.23 encontram-se as formulações utilizadas para produzir esmaltes sintéticos com o Pigmento anticorrosivo B e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.

Tabela 4.23 - Formulações com o Pigmento anticorrosivo B e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.

Componente	FO27 (%(m/m))	FO28 (%(m/m))	FO29 (%(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	60,3	60,1	60,4
Ligante B (a cerca de 75%)	12,1	12,0	12,1
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4	0,4	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2	0,2	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	14,5	14,4	14,5
Pigmento anticorrosivo B (ortofosfato de zinco, alumínio e molibdénio)	4,8	4,8	4,8
Aditivo anticorrosivo A (composto orgânico e inorgânico)	0,7	-	-
Aditivo anticorrosivo B (derivado polioxialquilenos)	-	1,0	-
Aditivo anticorrosivo C (zinco-5-nitro-isoftalato)	-	-	0,5
Solvente A (alifático)	1,3	1,3	1,3
Solvente B (aromático)	1,3	1,3	1,3
Secante 1 (combinação de cobalto, zircónio e bário)	0,9	0,9	0,9
Secante 5 (zircónio 12%)	3,4	3,4	3,4
Anti pele (oxima)	0,3	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes anticorrosivos de acordo com a FO27, FO28 e FO29, relativamente às propriedades do produto tal qual, são apresentados na Tabela 4.24.

Analisando a estabilidade à armazenagem é possível verificar que apenas a FO28 é estável em relação à estabilidade à armazenagem.

Tabela 4.24 - Propriedades do produto tal qual.

Característica	FO27	FO28	FO29
Resíduo sólido (%)	67,4	67,0	67,1
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	118	129	113
Densidade (g/cm ³)	1,104	1,098	1,104
PVC (%)	7,4	7,4	7,4
COV's (g/L)	363,1	363,1	363,4
Estabilidade à armazenagem (28 dias a 50°C)			
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	>150	141	140
Sinerese (mm)	25	5	30

Apesar de ser estável, a FO28 apresenta uma viscosidade inicial de *Stormer* muito elevada. Os aditivos anticorrosivos com o pigmento anticorrosivo B aparentam, assim como no caso do pigmento anticorrosivo A, afetar negativamente a viscosidade e a estabilidade do revestimento.

Pela análise dos resultados das propriedades gerais do produto aplicado, na Tabela 4.25, verifica-se que a FO27 e a FO28 apresentam resultados de secagem muito abaixo dos requisitos mínimos para um esmalte sintético. Em relação à FO29, com o aditivo anticorrosivo C, apesar de não ser estável apresenta resultados aceitáveis nas propriedades gerais como a secagem, o brilho e a dureza. Assim, como foi o caso do pigmento anticorrosivo A, é possível afirmar que a introdução dos inibidores da corrosão selecionados com o pigmento anticorrosivo B não dá origem a esmaltes estáveis, bem como a alteração negativa de propriedades gerais. Era necessário ter procedido ao estudo da proteção da corrosão, com o método do nevoeiro salino, e, caso os valores fossem satisfatórios, proceder-se-ia a uma otimização de secagem. Como nenhuma das formulações foi escolhida para futura análise, não foi feito um estudo mais aprofundado a estas FO's.

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes de acordo a FO27, FO28 e FO29, relativamente às propriedades gerais do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Propriedades gerais do produto aplicado.

Característica	FO27	FO28	FO29
Aplicabilidade	B	B	B
Aspecto da aplicação ¹			
Microespumas	0	0	0
Cobertura	0	0	0
Casca de laranja	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0
Lacagem ¹	0	0	0
Parâmetros CIELab			
L	95,45	93,68	95,16
a	-1,10	-1,10	-1,72
b	4,60	4,60	3,68
Brilho (u.b.)			
< 20°	82,8	91,4	90,5
< 60°	94,3	95,2	94,3
Razão de contraste (%)	94	90	94
Espessura filme seco (µm)	34	32	31
Tempo de secagem/Tato (h)			
Aberto	3,5	9,0-15,0	3,5
Superficial	9,0-15,0	9,0-15,0	8,0
Profundidade	9,0-15,0	9,0-15,0	9,0-15,0
Tempo de secagem/Secatômetro (h)			
Aberto	0,0	0,0	0,0
Superficial	5,5	11,0	6,0
Profundidade	10,0	22,0	8,5
Dureza Pendular König (s)			
1d	18	14	19
2d	22	19	23
3d	26	22	26
7d	39	32	37
14d	47	36	45

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Pigmento anticorrosivo C (fosfosilicato de estrôncio e cálcio)

Na Tabela 4.26 encontram-se as formulações utilizadas para produzir esmaltes sintéticos com o Pigmento anticorrosivo C e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos (inibidores da corrosão).

Tabela 4.26 - Formulações com o Pigmento anticorrosivo C e diferentes tipos de aditivos anticorrosivos.

Componente	FO30 (% _(m/m))	FO31 (% _(m/m))	FO32 (% _(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	60,3	60,1	60,4
Ligante B (a cerca de 75%)	12,1	12,0	12,1
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4	0,4	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2	0,2	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	14,5	14,4	14,5
Pigmento anticorrosivo C (fosfosilicato de estrôncio e cálcio)	4,8	4,8	4,8
Aditivo anticorrosivo A (composto orgânico e inorgânico)	0,7	-	-
Aditivo anticorrosivo B (derivado polioxialquilenos)	-	1,0	-
Aditivo anticorrosivo C (zinco-5-nitro-isoftalato)	-	-	0,5
Solvente A (alifático)	1,3	1,3	1,3
Solvente B (aromático)	1,3	1,3	1,3
Secante 1 (combinação de cobalto, zircônio e bário)	0,9	0,9	0,9
Secante 5 (zircônio 12%)	3,4	3,4	3,4
Anti pele (oxima)	0,3	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes anticorrosivos de acordo com a FO30, FO31 e FO32, relativamente às propriedades do produto tal qual, são apresentados na Tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Propriedades do produto tal qual.

Característica	FO30	FO31	FO32
Resíduo sólido (%)	66,3	67,0	66,6
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	103	129	111
Densidade (g/cm ³)	1,096	1,096	1,100
PVC (%)	10,4	10,4	10,4
COV's (g/L)	362,7	362,7	361,0
Estabilidade à armazenagem (28 dias a 50°C)			
Viscosidade de <i>Stormer</i> (KU)	107	134	117
Sinerese (mm)	20	4	25

Analisando a estabilidade à armazenagem é possível verificar que todos os esmaltes formulados com os diferentes aditivos anticorrosivos e o pigmento anticorrosivo C são estáveis, embora a FO31 tenha uma viscosidade inicial muito elevada. A FO32, com o aditivo anticorrosivo A, é a que apresenta menor variação na viscosidade de Stormer, aproximadamente 4%, sendo o esmalte formulado com melhor estabilidade. Com estes resultados, o pigmento anticorrosivo C é o pigmento que apresenta melhores resultados em relação à estabilidade com os aditivos anticorrosivos seleccionados.

Os resultados obtidos na caracterização dos esmaltes de acordo a FO30, FO31 e FO32, relativamente às propriedades gerais do produto aplicado, são apresentados na Tabela 4.28.

Tabela 4.28 - Propriedades gerais do produto aplicado.

Característica	FO30	FO31	FO32
Aplicabilidade	B	B	B
Aspecto da aplicação ¹			
Microespumas	0	0	0
Cobertura	0	0	0
Casca de laranja	0	0	0
Bolhas de ar	0	0	0
Lacagem ¹	0	0-1	0
Parâmetros CIELab			
L	95,21	92,65	95,04
a	-1,65	-0,45	-1,74
b	3,58	6,76	3,79
Brilho (u.b.)			
< 20°	88,7	83,5	90,7
< 60°	93,6	88,7	94,3
Razão de contraste (%)	93,8	92,0	92,8
Espessura filme seco (µm)	33	32	31
Tempo de secagem/Tato (h)			
Aberto	3,0	9,0-15,0	3,5
Superficial	8,0	9,0-15,0	8,0
Profundidade	9,0	9,0-15,0	9,0-15,0
Tempo de secagem/Secatómetro (h)			
Aberto	0,0	0,0	0,0
Superficial	4,5	10,5	5,0
Profundidade	7,0	13,5	8,0
Dureza Pendular König (s)			
1d	19	9	20
2d	23	17	23
3d	25	20	26
7d	29	25	33
14d	31	24	30

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Como os resultados relativos à estabilidade foram satisfatórios, foi feita uma análise às propriedades mais importantes, como a razão de contraste, a secagem ao tato e a dureza pendular.

Na Figura 4.9 estão representadas as razões de contraste referentes a cada FO.

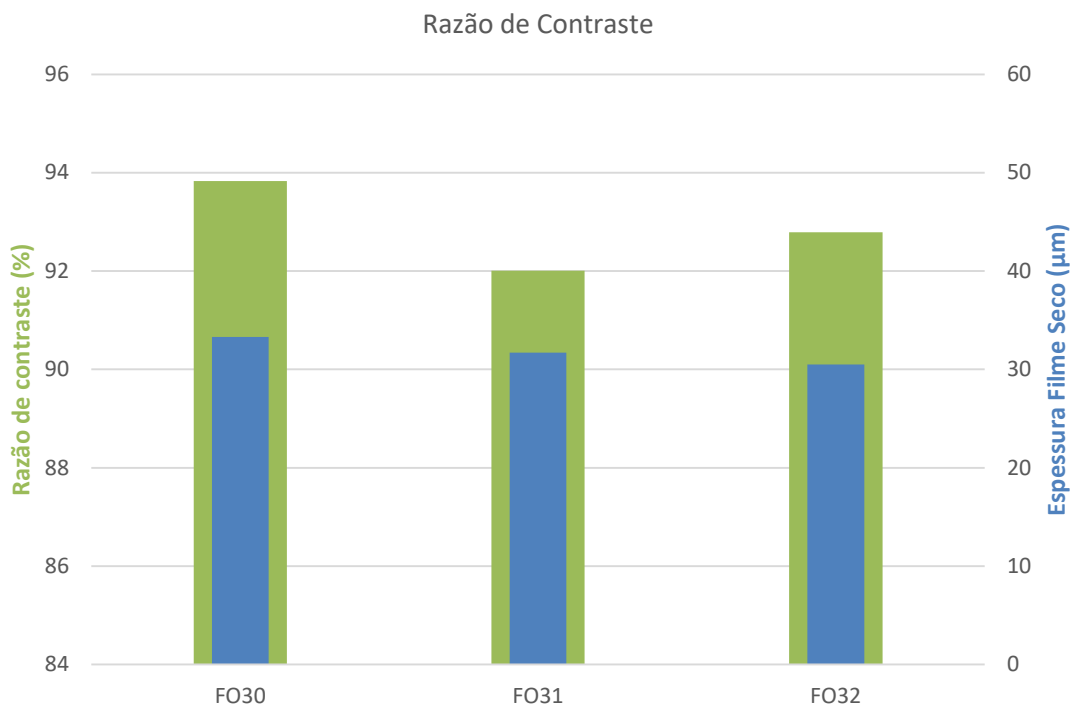


Figura 4.9 - Razão de contraste das diferentes formulações orientativas.

Na análise feita às razões de contraste das diferentes FO's, constata-se que as 3 formulações apresentam valores razoáveis de opacidade. A FO30, com o aditivo anticorrosivo A, apresenta uma razão de contraste muito satisfatória estando ao mesmo nível que o produto do mercado, que tem uma razão de contraste de 93,42%. Com isto, a combinação do pigmento anticorrosivo C, o fosfosilicato de estrôncio e cálcio, com o aditivo anticorrosivo A, o inibidor da corrosão híbrido, aparenta aumentar o valor da razão de contraste.

Na figura 4.10 estão representados os tempos de secagem ao tato referentes a cada FO.

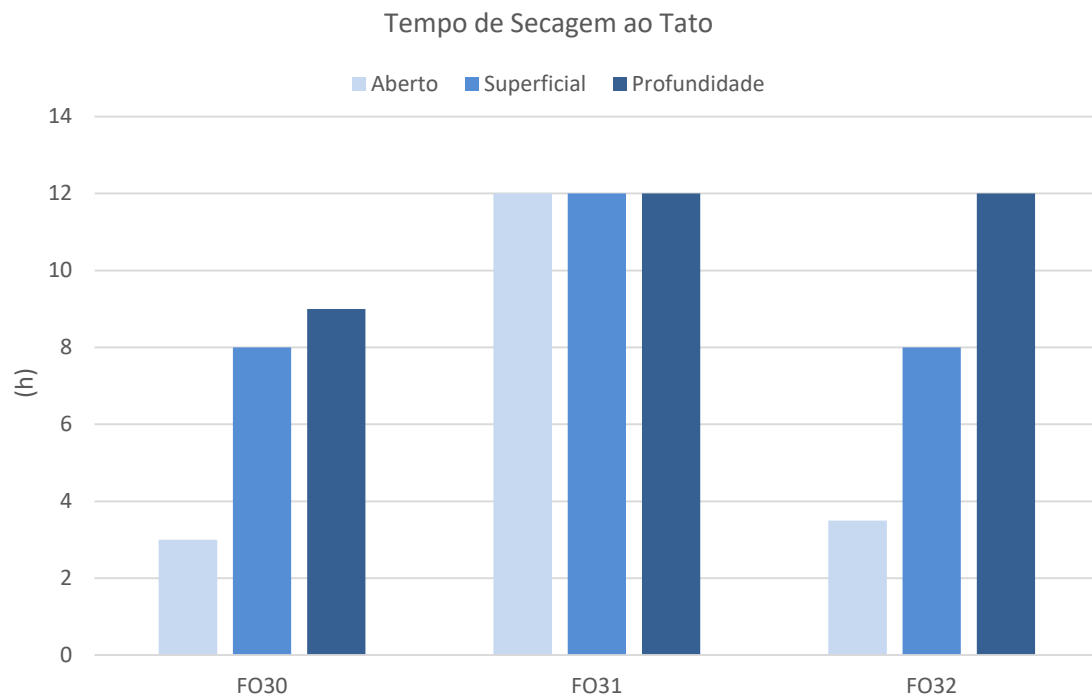


Figura 4.10 - Tempos de secagem ao tato das diferentes formulações orientativas.

No estudo do efeito do pigmento anticorrosivo C com os diferentes inibidores selecionados, relativamente ao tempo de secagem ao tato, é possível observar na Figura 4.10 que a FO30 e FO32 apresentam bons resultados de secagem ao tato. A FO30, que possui o pigmento anticorrosivo C com o aditivo anticorrosivo A, apresenta os melhores resultados no tempo aberto, na secagem superficial e na secagem em profundidade em relação as restantes FO's.

Na Figura 4.11 estão representadas as durezas referentes a cada FO.

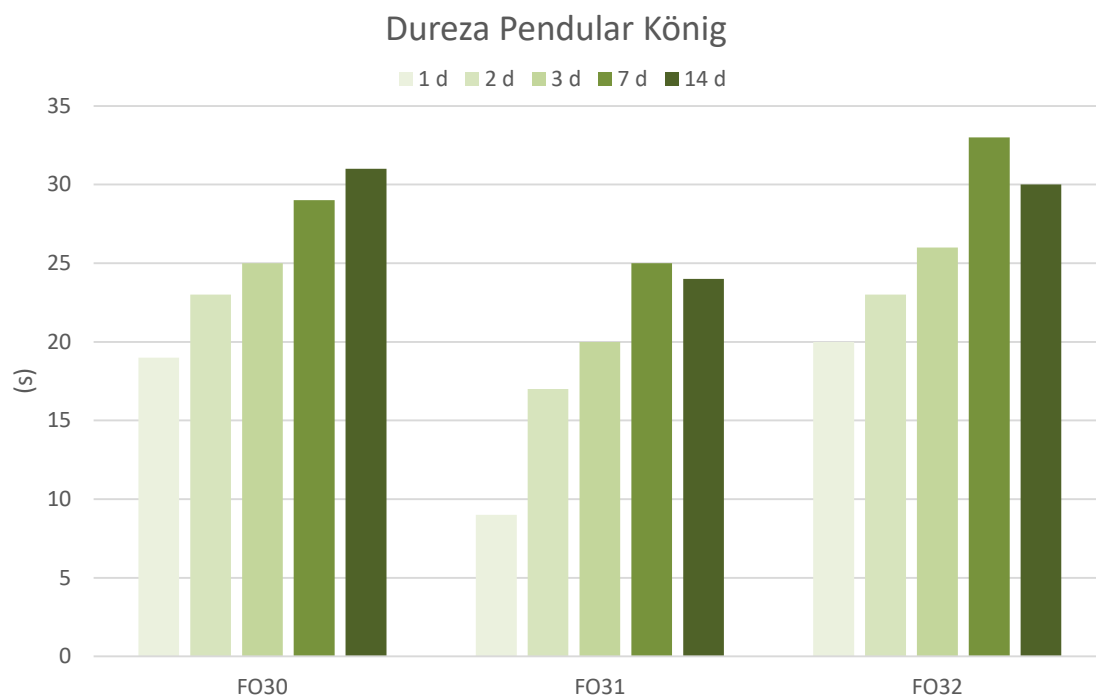


Figura 4.11 - Durezas das diferentes formulações orientativas.

Da análise aos dados de dureza presentes na Figura 4.11 verifica-se que a FO30 e a FO32 apresentam resultados satisfatórios em relação à dureza, embora no 14º dia a dureza da FO32, combinação do pigmento anticorrosivo C com o aditivo anticorrosivo C, tenha descido ligeiramente.

De acordo com a análise efectuada, a FO30, combinação do pigmento anticorrosivo C com o aditivo anticorrosivo A, apresenta os melhores resultados.

4.3. Comparação das FO's com melhor desempenho com o produto de mercado

Feito o estudo da influência do ligante e do efeito de pigmentos e aditivos anticorrosivos, foram selecionadas 5 formulações para comparar com o produto de mercado, tendo como principal objetivo a escolha da formulação com melhor desempenho anticorrosivo.

Para este estudo foram efetuadas análises complementares de modo a conhecer melhor o desempenho das diferentes FO's. Assim, foram também estudadas, a resistência ao choque e ao embutimento, a resistência química, a resistência ao nevoeiro salino e o envelhecimento artificial acelerado (QUV).

As formulações selecionadas foram a FO13, FO20, FO21, FO23 e FO30, e podem ser novamente visualizadas na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 – Formulações selecionadas para comparação com o produto de mercado

Componente	FO13 (%o(m/m))	FO20 (%o(m/m))	FO21 (%o(m/m))	FO23 (%o(m/m))	FO30 (%o(m/m))
Ligante A (a cerca de 60%)	60,7	72,9	60,7	60,7	60,3
Ligante B (a cerca de 75%)	12,1	-	12,1	12,1	12,1
Dispersante (éster de ácido fosfórico, neutralizado por amina)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Espessante (derivado orgânico da argila bentonita)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pigmento branco (dióxido de titânio – rutilo)	19,4	19,4	14,6	14,6	14,5
Pigmento anticorrosivo A (ortofosfato de zinco)	-	-	4,9	-	-
Pigmento anticorrosivo B (ortofosfato de zinco, alumínio e molibdênio)	-	-	-	-	-
Pigmento anticorrosivo C (fosfosilicato de estrôncio e cálcio)	-	-	-	4,9	4,8
Aditivo anticorrosivo A (composto orgânico e inorgânico)	-	-	-	-	0,7
Aditivo anticorrosivo B (derivado polioxialquilenos)	-	-	-	-	-
Aditivo anticorrosivo C (zinco-5-nitro-isoftalato)	-	-	-	-	-
Solvente A (alifático)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Solvente B (aromático)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Secante 1 (combinação de cobalto, zircônio e bário)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Secante 5 (zircônio 12%)	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Anti pele (oxima)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Resistência ao Choque

Na Figura 4.12 estão representadas as resistências ao choque referentes a cada FO selecionada.

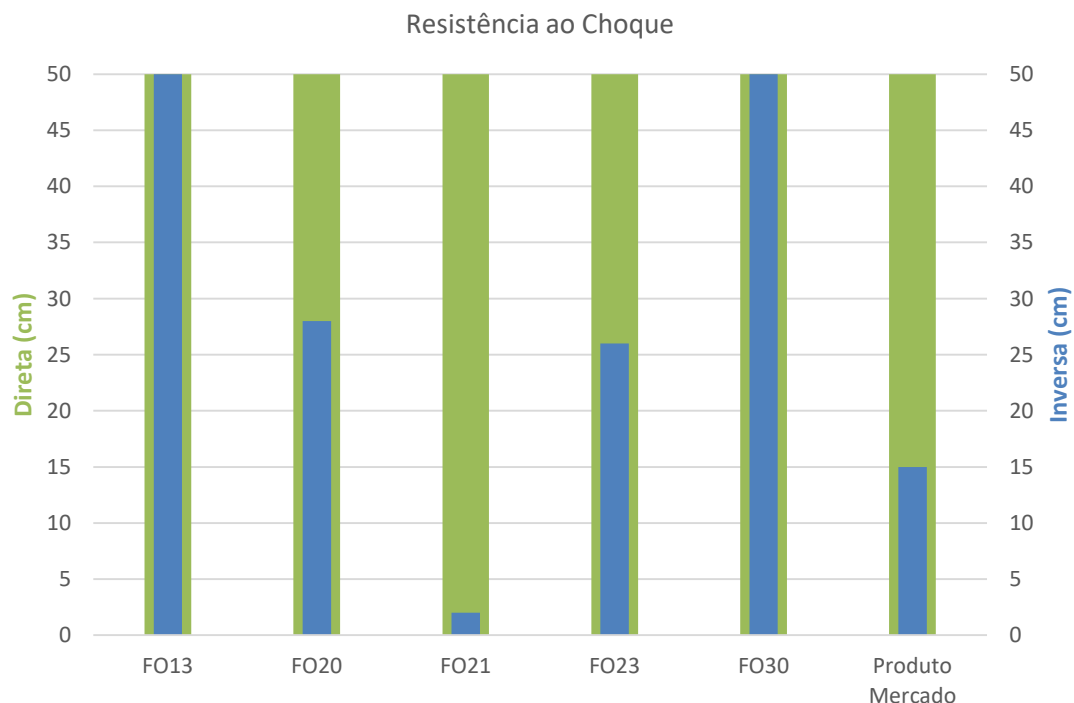


Figura 4.12 - Resistência ao choque das formulações selecionadas.

Como se pode observar ao analisar a Figura 4.12, as formulações que obtiveram uma melhor resistência ao choque foram as FO13, com a combinação dos 2 ligantes e sistema otimizado de secantes, e a FO30, com combinação dos 2 ligantes, pigmento anticorrosivo C e aditivo anticorrosivo A. Então, a combinação dos 2 ligantes apresenta-se como um fator importante na resistência ao choque. A FO 20, que contém apenas o ligante A, apresenta também um bom resultado. O pigmento anticorrosivo C, fosfosilicato de estrôncio e cálcio, parece também ter um papel determinante, pois está presente na FO23 e FO30, e ambas apresentam bons desempenhos na resistência ao choque. Neste conjunto de FO, apenas a FO 21, combinação de ligantes e pigmento anticorrosivo A, apresenta um desempenho abaixo do produto de mercado.

Resistência ao Embutimento

Na Figura 4.13 estão representadas as resistências ao embutimento referentes a cada FO selecionada.

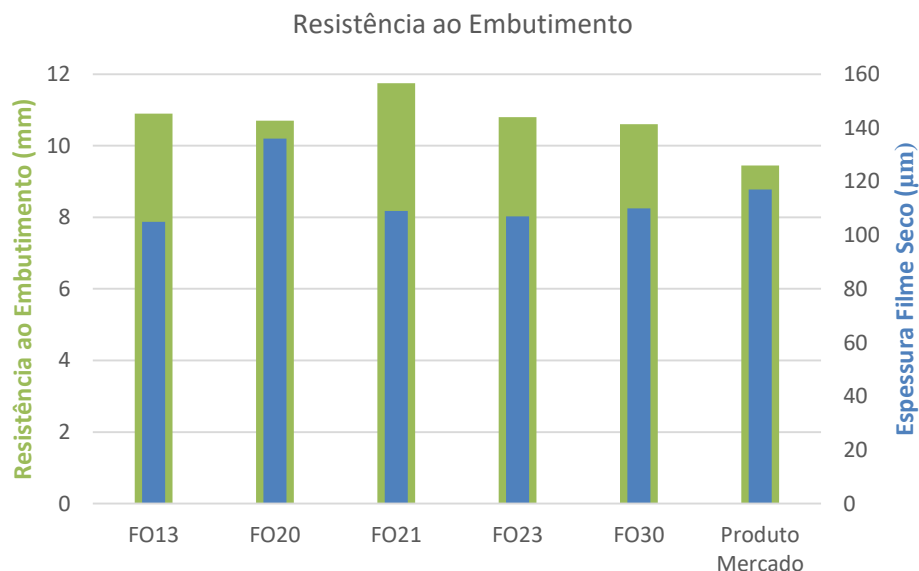


Figura 4.13 - Resistência ao choque das formulações selecionadas.

Todas as FO testadas apresentam um desempenho melhor face ao produto de mercado. O melhor resultado obtido foi na FO21, que contém o ligante A e o pigmento anticorrosivo A, um ortofosfato de zinco.

Resistência Química

Na Figura 4.14 estão representadas as resistências químicas referentes a cada FO selecionada.

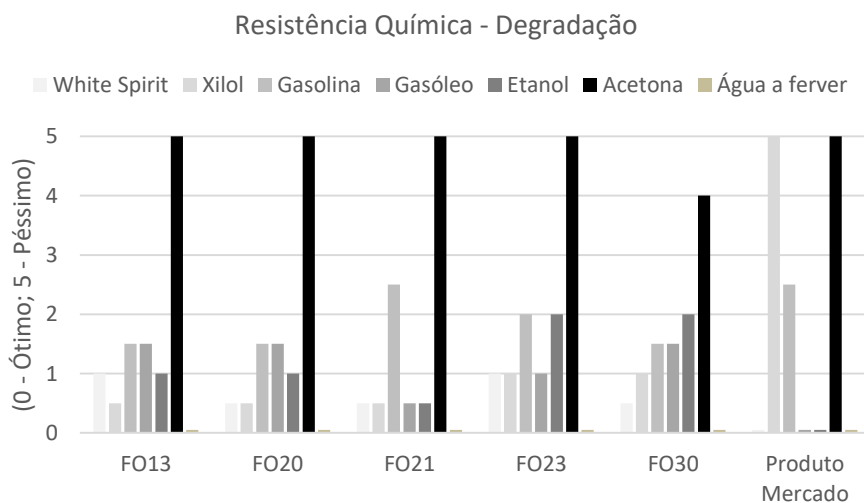


Figura 4.14 - Resistências químicas das formulações selecionadas.

Em relação à resistência química à acetona e à água a ferver, todos os produtos testados apresentam o mesmo comportamento, isto é, são pouco resistentes ao ataque da acetona e elevada resistência à água a ferver.

O produto de mercado apresenta boa resistência ao gasóleo e etanol, contudo baixa resistência ao contacto com *white spirit* e xilol. As FO em teste apresentam, em geral, desempenhos bastante similares. Os melhores resultados foram obtidos com as FO13, FO20 e FO21. A FO21 apresenta um ótimo desempenho, falhando apenas um pouco na resistência à gasolina. Esta FO tem na sua composição a combinação dos 2 ligantes e o pigmento anticorrosivo A, podendo então concluir-se que este pigmento, ortofosfato de zinco, contribui para a resistência ao ataque por produtos químicos. A FO13 e a FO20 têm resultados muito semelhantes, e por isso, visto que a FO20 apenas tem na sua composição o ligante A, pode dizer-se que o ligante A contribui, em parte, para a resistência do esmalte ao ataque por compostos químicos, visto ser a resina alquídica uretanada.

Envelhecimento no escuro – Amarelecimento

Na Figura 4.15 estão representados os valores de variação de amarelecimento referentes a cada FO seleccionada.

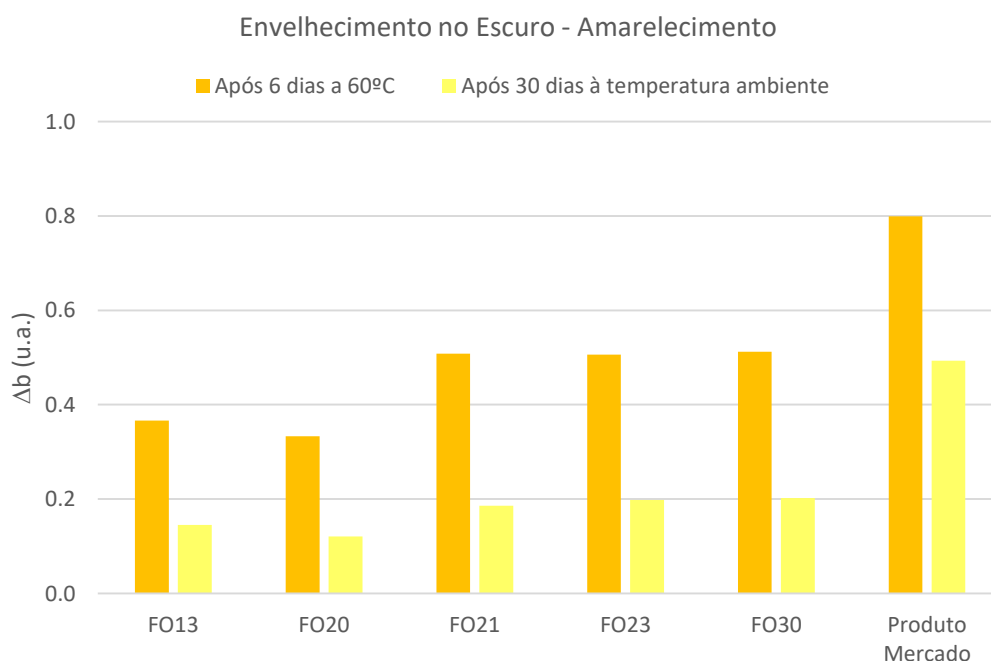


Figura 4.15 - Envelhecimento no escuro (amarelecimento) das formulações seleccionadas.

O produto de mercado apresenta valores de amarelecimento muito elevados, tanto a 60°C como à temperatura ambiente. Todas as formulações testadas apresentam bons resultados em

relação ao amarelecimento do filme. Como se pode observar na figura 4.15, as FO como melhor desempenho são as FO13 e FO20. Estas são formulações que contêm a combinação dos 2 ligantes e apenas o ligante A, respetivamente. A FO20 apresenta melhores resultados, e por isso, verifica-se que o ligante B tem uma maior contribuição para o amarelecimento que o ligante A. Pode-se concluir ainda que os pigmentos e aditivos anticorrosivos presentes nas restantes formulações contribuem para o amarelecimento do filme.

Resistência ao nevoeiro salino

Na Tabela 4.30 estão representadas as características da resistência ao nevoeiro salino, na zona sujeita a cortes, referentes a cada FO selecionada.

Tabela 4.30 - Resistência ao nevoeiro salino na zona sujeita a cortes das formulações selecionadas.

Característica	FO13	FO20	FO21	FO23	FO30	Produto Mercado
Zona Sujeita a Cortes ²						
Empolamento						
1d	0	0-1	0	0	0	0
7d	1	1	0-1	0-1	1	1
14d	1	1	0-1	0-1	1	1
Destacamento						
1d	0	0	0	1	0-1	0
7d	0	0	0	1-2	1	0
14d	0	0	0	1-2	1	0
Alteração Cor/Manchamento						
1d	0	0	0-1	0-1	0-1	0
7d	0-1	0-1	2	2	2-3	0
14d	1	0-1	2	2	2-3	0
Enrugamento						
1d	0	0	0	0	0	0
7d	0	0	0-1	0-1	0-1	0
14d	0	0	0-1	0-1	0-1	0

² 0 - Sem defeito; 1 - Defeito ligeiro; 2 - Defeito acentuado; 3 - Defeito por completo

Em termos de outras alterações na zona sujeita a cortes, para além da corrosão, a formulação que apresenta melhor resultado quando comparado com o produto de mercado, é em geral, a FO20, apenas tem o Ligante A na sua composição, sem qualquer pigmento ou aditivo anticorrosivo.

Na Tabela 4.31 estão representadas as características da resistência ao nevoeiro salino, na zona não sujeita a cortes, referentes a cada FO selecionada.

Tabela 4.31 - Resistência ao nevoeiro salino na zona não sujeita a cortes das formulações selecionadas.

Característica	FO13	FO20	FO21	FO23	FO30	Produto Mercado
Zona Não Sujeita a Cortes ²						
Empolamento						
1d	0-1	0-1	1	0	0-1	0
7d	2	1-2	2	0	1-2	0
14d	2	1-2	2	0	1-2	0
Destacamento						
1d	0	0	0	0	0	0
7d	0	0	0	0	0	0
14d	0	0	0	0	0	0
Alteração Cor/Manchamento						
1d	0	0	0	0	0	0
7d	0-1	0-1	2	2	2-3	0
14d	0-1	0-1	2	2	2-3	0
Enrugamento						
1d	0	0	0-1	0	0	0
7d	0	0-1	1-2	0	0-1	0
14d	0	0-1	1-2	0	0-1	0

² 0 - Sem defeito; 1 - Defeito ligeiro; 2 - Defeito acentuado; 3 - Defeito por completo

Para a zona não sujeita a cortes, o produto de mercado tem um desempenho ótimo, e ao comparar com este, a FO20 é a formulação que tem melhor desempenho, tal como na zona sujeita a cortes.

Na Figura 4.16 estão representados a resistência ao nevoeiro salino, nomeadamente a resistência à corrosão na zona sujeita a cortes, para cada FO selecionada.

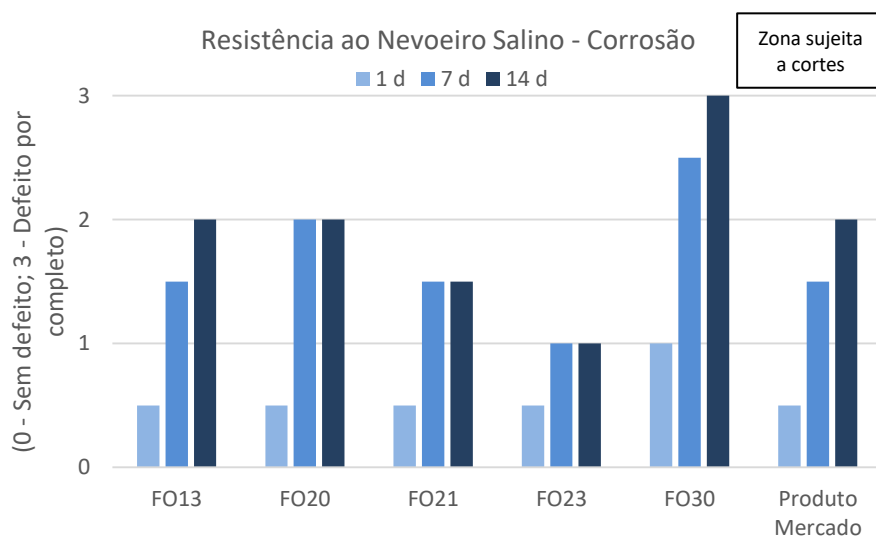


Figura 4.16 - Corrosão na resistência ao nevoeiro salino na zona sujeita a cortes no dia 1, 7 e 14 das formulações selecionadas.

Como é possível observar na figura 4.16, a FO30 tem um desempenho pior que as restantes formulações. Esta formulação tem na sua composição a combinação dos 2 ligantes, o pigmento anticorrosivo C e o aditivo anticorrosivo A. Já a FO23 tem a mesma combinação de ligantes, mas apenas o pigmento anticorrosivo C, e é a formulação testada com o melhor desempenho, melhor ainda que o produto de mercado. Assim, pode-se concluir que o aditivo anticorrosivo A, um composto orgânico e inorgânico, não só não contribui para a resistência à corrosão, como inibe o efeito que o pigmento anticorrosivo C tem.

A FO 13 e FO20 são formulações que contêm a combinação dos 2 ligantes e apenas o ligante A, respetivamente, e apresentam resultados muito semelhantes, podendo-se concluir que o ligante B não tem qualquer efeito na resistência à corrosão.

A FO21 foi formulada com a combinação dos 2 ligantes e o pigmento anticorrosivo A, e apresenta resultados aceitáveis e ao nível do produto de mercado, no que diz respeito à resistência à corrosão.

De seguida são apresentadas fotografias das placas dos esmaltes referentes às formulações selecionadas depois de sofrerem o método do nevoeiro salino, ao fim de 14 dias (ver Figura 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20).



Figura 4.17 – Placa aplicada com o produto de mercado aplicado depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.



Figura 4.18 – Placas aplicadas com os esmaltes referentes à FO20 e FO13, respetivamente, depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.

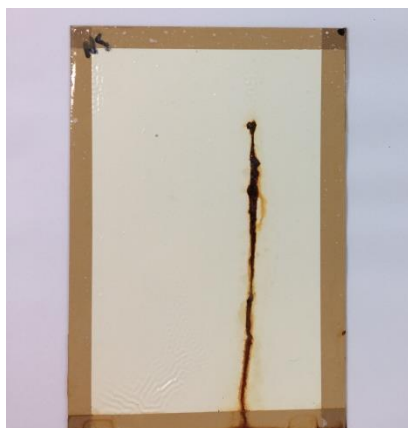


Figura 4.19 – Placa aplicada com o esmalte referente à FO21, depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.

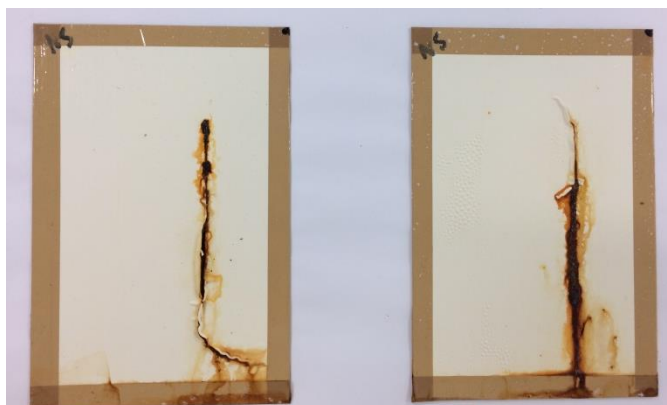


Figura 4.20 - Placas aplicadas com os esmaltes referentes à FO23 e FO30, respectivamente, depois do método de nevoeiro salino, ao fim de 14 dias.

É possível verificar que, apesar das FO13, FO21 e FO23 apresentarem resultados satisfatórios relativamente à proteção contra a corrosão, estas apresentam vários defeitos no revestimento como o empolamento e destacamento. A FO23, apesar de apresentar os melhores resultados na zona não sujeita a cortes, apresenta defeitos como o destacamento e manchamento na zona sujeita a cortes o que evidencia uma má adesão ao substrato e alteração de cor.

A FO13, apesar de não conter nenhum pigmento anticorrosivo, apresenta uma boa resistência à corrosão. Esta formulação apresenta, também, boas características pois não possui defeitos muito acentuados, quer na zona sujeita a cortes quer na zona não sujeita.

Envelhecimento artificial acelerado

Na Tabela 4.32 estão representadas as características do envelhecimento artificial acelerado referentes a cada FO selecionada.

Tabela 4.32 - Envelhecimento artificial acelerado (672h).

Característica	FO13	FO20	FO21	FO23	FO30	Produto Mercado
Brilho (u.b.)						
∠ 20°	65,8	63,2	34,5	23,3	26,4	3,5
∠ 60°	82,3	82,2	64,2	61,4	64,5	21,1
Amarelecimento/Varição Cor (u.a.)						
Δb	1,29	1,85	1,91	1,09	1,42	-0,54
ΔE	1,48	2,12	2,09	1,69	1,90	0,96
Defeito¹						
Enrugamento	0	0	2	0	0	0

¹ Classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde a ótimo e 5 a péssimo

Pela análise da tabela 4.32, é possível observar que o produto de mercado apresenta uma grande redução nos valores de brilho. Já as FO testadas, as que apresentam melhores resultados para brilho são a FO13 e FO20, cujas formulações não incluem qualquer pigmento ou aditivo anticorrosivo.

Em termos de amarelecimento todos os produtos testados têm um desempenho aceitável. Para a FO21, observou-se um enrugamento do filme. Esta formulação contém na sua composição o pigmento anticorrosivo A, um ortofosfato de zinco. A FO23 e FO30, que contêm o pigmento anticorrosivo C não apresentaram qualquer defeito no filme.

5. Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de formulações de esmaltes sintéticos com propriedades anticorrosivas e com desempenho ao nível do produto de mercado que foi também caracterizado.

É importante referir que a composição química dos pigmentos e aditivos anticorrosivos testados são muitas vezes protegidas pelos seus fabricantes, o que torna mais difícil tirar conclusões mais específicas em determinadas situações.

Antes do desenvolvimento de formulações foi feita uma análise às legislações e regulamentações vigentes. Verificou-se que, em relação aos COV's, o limite máximo para um esmalte sintético é de 500g/L, e em relação ao uso de secantes de cobalto, estes poderão vir a estar classificados como carcinogénicos.

A primeira formulação testada tinha na sua composição o sistema de secagem composto por cobalto, zircónio e cálcio, e apresentava um desempenho ao nível da secagem muito inferior ao produto de mercado. Assim, foi necessário proceder a uma alteração e otimização do sistema de secantes deste esmalte. Foram testadas diversas formulações com diferentes quantidades e tipos de secantes. Deste estudo, conclui-se que o sistema de secantes com melhor desempenho foi o Secante 1, combinação de cobalto encapsulado, zircónio e bário, com Secante 5, zircónio a 12%.

De seguida, efetuou-se o estudo da influência de ligante, onde foi testado apenas o Ligante A, e uma combinação deste com o Ligante B, assim como o sistema standard e o sistema otimizado de secagem. Em comparação com o produto de mercado, a formulação com melhor desempenho foi a combinação dos 2 ligantes com o sistema otimizado de secagem.

Para que os esmaltes formulados apresentassem propriedades anticorrosivas, foi necessário o estudo de diferentes pigmentos anticorrosivos. O esmalte formulado com o Pigmento anticorrosivo A, ortofosfato de zinco, apresentou um melhor desempenho, nomeadamente no tempo de secagem ao tato e dureza.

Para obter um esmalte com ainda melhores propriedades, foi feito um estudo da adição de diferentes aditivos anticorrosivos para cada pigmento anticorrosivo anteriormente testado. De referir, que os aditivos anticorrosivos testados quando em combinação com o pigmento A e B, não dão origem a esmaltes com comportamento estável ao nível de variação de viscosidade de *Stormer*. O esmalte com melhor desempenho, quando comparado com o produto de mercado, foi o esmalte formulado com o Pigmento anticorrosivo C, fosfosilicato de estrôncio e cálcio, e o Aditivo anticorrosivo A, composto orgânico e inorgânico.

Do conjunto de todos estes estudos, foram escolhidas as 5 formulações com melhor desempenho geral, para uma caracterização mais exaustiva, e respetiva comparação com o produto de mercado. Relativamente às propriedades mecânicas e amarelecimento do filme no escuro, o esmalte com resultados satisfatórios foi o esmalte formulado com a combinação dos ligantes, o sistema otimizado de secagem, sem pigmentos anticorrosivos. O desempenho na resistência à corrosão foi obtido com o esmalte formulado com o Pigmento anticorrosivo C (FO23), fosfosilicato de estrôncio e cálcio. Apesar da formulação que contém a combinação de ligantes e o pigmento dióxido de titânio (FO13) não possuir qualquer componente anticorrosivo, entre pigmentos e aditivos, esta apresenta uma satisfatória proteção contra a corrosão. Apresenta, também, boas características pois não possui defeitos muito acentuados na tinta após o método do nevoeiro salino.

No futuro, seria interessante estudar o efeito da alteração de tipo de ligante, e também de diferentes combinações de ligantes com outros complementos de óleo.

O agente antipele, uma oxima, está em risco de ser classificado como carcinogénico, e por isso, no futuro seria de grande importância avaliar a possível substituição deste por outras alternativas.

As *glassflakes*, ou fibras de vidro, são usadas na indústria de revestimentos já há vários anos, pois proporcionam características de barreira muito interessantes. O uso destas fibras em revestimentos tem como base o conceito de formação de um percurso de maior dificuldade no interior do revestimento, que resulta em uma redução significativa dos índices de permeabilidade. Estas várias camadas de reforço aumentam a resistência mecânica e à abrasão. O estudo do efeito destas fibras de vidro em esmaltes que já possuam propriedades anticorrosivas seria um ponto de bastante interesse.

6. Referências bibliográficas

"Alkyd/Polyester Surface Coatings - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit", disponível em <https://www.ihs.com/products/alkyd-polyester-surface-chemical-economics-handbook.html> (acedido em Janeiro de 2017).

ASTM D 1849 – 80, "Standard test method for package stability of paint", ASTM International, 1987.

ASTM D 1640 – 3, "Standard test methods for drying, curing, or film formation of organic coatings at room temperature", ASTM International, 2003.

ASTM D 5895 – 3, "Standard test methods for evaluating for evaluating drying or curing formation of organic coatings using mechanical recorders", ASTM International, 2008.

Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P., "European Coatings Handbook", Vincentz, Hannover, 2000.

Carraher, C. E.; Raymond, B. S., "Seymour/Carraher's Polymer Chemistry", 6ª Edição, Marcel Dekker, Nova Iorque, 2003.

Carvalho, S., "Veículos Fixos Reactivos", Resiquímica, 2001.

Challa, G., "Polymer Chemistry – Na Introduction", Ellis Horwood, London, 1993.

Deligny, P.; Tuck, N., "Alkyds & Polyesters", Volume II, 2ª Edição, Wiley, 2000.

DTCPM (Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais), "Definições de Corrosão", 2016, disponível em http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao/?page_id=24 (acedido em Outubro de 2016).

Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J., "BASF Handbook: Basics of Coating Technology", 2ª Edição, Vincentz, 2007.

Hare, C., "Extenders", Coating System Design Inc., Canadá, 2001.

Heydarpour, M.; Zarrabi, A.; Attar, M.; Ramezanzadeh, B., "Studying the corrosion protection properties of an epoxy coating containing different mixtures of strontium aluminum polyphosphate (SAPP) and zinc aluminum phosphate (ZPA) pigments", Progress in Organic Coatings, 77, 160-167, 2014.

"High-Performance Anticorrosion Coatings | IHS Markit", disponível em <https://www.ihs.com/products/chemical-high-performance-anticorrosion-scup.html> (acedido em Janeiro de 2017).

ISO 4628 – 1, "Paints and varnishes. Evaluation of degradation of paints coatings. Designation of intensity, quantity and size of common types of defect. Part 1: General principles and rating schemes", International Organization of Standardization, 1982.

ISO 7724 – 1, "Paints and varnishes – Colorimetry. Part 1: Principles", International Organization of Standardization, 1984.

ISO 7724 – 2, "Paints and varnishes – Colorimetry. Part 1: Colour measurement", International Organization of Standardization, 1984.

ISO 7724 – 3, "Paints and varnishes – Colorimetry. Part 1: Calculation of colour difference", International Organization of Standardization, 1984.

ISO 1522, "Paints and varnishes. Pendulum damping test", International Organization of Standardization, 2006.

Jones, F. N., "Alkyd Resins" em "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley, 2005.

Kalenda, P.; Kalendová, A.; Stengl, V.; Antos, P.; Subrt, J.; Kvaca, Z.; Bakardjieva, S., "Properties of surfasse-treated mica in anticorrosive coatings", Progress in Organic Coatings, 49, 137-145, 2004.

Kilpeläinen, V.; Gutierrez, A.; van Loon, S., "Raising the barrier to rust", European Coatings Journal, 04, 26-31, 2012.

Koleske, J.V., "Paint and Coating Testing Manual", ASTM International, USA, 2001.

Kutz, M., "Handbook of Environmental Degradation of Materials", William Andrew Publishing, 2005.

Lima, C., "Polímeros e Materiais Poliméricos", Manual do professor, 1999;

Mallégol, J.; Lemaire, J; Gardette, J. L., "Progress in Organic Coatings", 39, 107-113, 2000.

Marrion, A. R., "The Chemistry and Physics of Coatings", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.

Mattiolo, J., "Protective and Decorative Coating, Volume II – Raw Materials: Pigments, metallic powders, and metallic soaps", Wiley, Londres, 1947.

NACE (National Association Corrosion Engineers), "NACE Study Estimates Global Cost of Corrosion at \$2.5 Trillion Annually", 2016, disponível em <http://inspectioneering.com/news/2016-03-08/5202/nace-study-estimates-global-cost-of-corrosion-at-25-trillion-ann.> (acedido em Outubro de 2017).

Nguyen, T.; Hubbard, T.; Pommersheim, J., "Unified model for the degradation of Organic Coatings on Steel in a neutral Electrolyte", Journal of Coatings Technology, 68, 45-56, 1996.

Nogueira, J.L., "Noções Básicas de Tintas e Vernizes", ARCP – Associação Rede de Competência em Polímeros, Volume I, II, III, 2009.

Norma Portuguesa NP EN ISO 234, "Tintas e vernizes. Medição da viscosidade com o viscosímetro Stormer", Instituto Português para a Qualidade, 1995.

Norma Portuguesa NP EN ISO 2811 - 1, "Tintas e vernizes. Determinação da massa volúmica. Parte 1: Método do picnómetro", Instituto Português para a Qualidade, 1999.

Norma Portuguesa NP EN ISO 3251, "Tintas, vernizes e plásticos. Determinação do teor de matéria não volátil", Instituto Português para a Qualidade, 2009.

Norma Portuguesa NP EN ISO 2813, "Tintas e vernizes. Determinação do brilho especular de revestimentos por pintura não metálicos a 20°, 60° e 85°", Instituto Português para a Qualidade, 2001.

Norma Portuguesa NP EN ISO 4407, "Tintas e vernizes. Determinação do poder de cobertura. Determinação da razão de contraste (opacidade) de tintas de cores claras a um dado rendimento", Instituto Português para a Qualidade, 2001.

Norma Portuguesa NP EN ISO 2409, "Tintas e vernizes. Aderência pelo método da quadrícula", Instituto Português para a Qualidade, 1995.

Norma Portuguesa NP EN ISO 6272, "Tintas e vernizes. Ensaio de queda de uma massa", Instituto Português para a Qualidade, 1996.

Norma Portuguesa NP EN ISO 1520, “Tintas e vernizes. Ensaio de embutimento”, Instituto Português para a Qualidade, 1998.

Norma Portuguesa NP EN ISO 2812 - 1, “Tintas e vernizes. Determinação da resistência aos líquidos”, Instituto Português para a Qualidade, 1999.

Norma Portuguesa NP EN ISO 7253, “Tintas e vernizes. Determinação da resistência ao nevoeiro salino neutro”, Instituto Português para a Qualidade, 1999.

Norma Portuguesa NP EN ISO 11507, “Tintas e vernizes. Envelhecimento artificial de revestimentos por pintura. Exposição à radiação UV fluorescente e à água”, Instituto Português para a Qualidade, 1999.

Odian, G., “Principles of Polymerization”, 4ª Edição, Wiley, 2004.

“Produtos Resiquímica”, Resiquímica, 2010.

Ramos, A. M., “Apontamentos da cadeira de Ciência dos Polímeros”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2015;

Resiquímica, A Empresa, 2016, disponível em www.resiquimica.pt (acedido em Setembro de 2016).

Romagnoli, R.; Vetere, V.F., “Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate”, Corrosion Science, February 1995, 116-123, 1995.

Sander, J.; Kirmaier, L.; Manea, M.; Shchukin, D.; Skorb, E., “Anticorrosive Coatings”, 1ª Edição, Vincentz, 2010.

Sastri, V. S.; Ghali, E.; Elboudjaini, M., “Corrosion Prevention and Protection – Practical Solutions”, Wiley, 2007.

Schwartz, M.; Baumstark, R., “Waterbased acrylates for Decorative Coatings”, Vincentz, Manheim, 2001.

Sørensen, P. A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. & Erik Weinell, C., “Anticorrosive coatings: a review”, JCT Research, 135-176, 2009.

Stoye, D.; Freitag, W., “Paints, Coatings and Solvents”, 2ª edição, Wiley, 1998.

Velez, C.; Antunes, V., “Manual de Acolhimento a Novos Colaboradores”, Resiquímica, 2011.

Veselý, D.; Jasková, V., “Efficiency of anticorrosive pigments based on metal phosphates”, Transfer inovácií, 15, 151-158, 2009.

Talbert, R., “Paint Technology Handbook”, CRC Press Book, 2008.

“Tintas Plásticas para Construção Civil”, Resiquímica, 2001.

Tracton, A. A., “Coatings Materials and Surface Coatings”, CRC Press, 2007.